

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年1 月22 日 (22.01.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/006969 A1

(51) 国際特許分類: A61L 9/20, 9/01, 9/00, B01D 39/16, 39/14, H01L 33/00, F01N 3/02, B01J 35/02, B01D 53/86

[JP/JP]; 〒664-0016 兵庫県 伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友電気工業株式会社 伊丹製作所内 Hyogo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/008777

(74) 代理人: 酒井 正己, 外(SAKAI,Masami et al.); 〒107-0052 東京都 港区赤坂4丁目 13番5号 赤坂オフィスハイツ Tokyo (JP).

(22) 国際出願日: 2003 年7 月10 日 (10.07.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2002-202837 2002 年7 月11 日 (11.07.2002) JP
特願2002-292533 2002 年10 月4 日 (04.10.2002) JP
特願2002-321351 2002 年11 月5 日 (05.11.2002) JP
特願2003-90727 2003 年3 月28 日 (28.03.2003) JP
特願2003-148029 2003 年5 月26 日 (26.05.2003) JP

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ユーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友電気工業株式会社 (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒541-0041 大阪府 大阪市中央区北浜四丁目 5番33号 Osaka (JP).

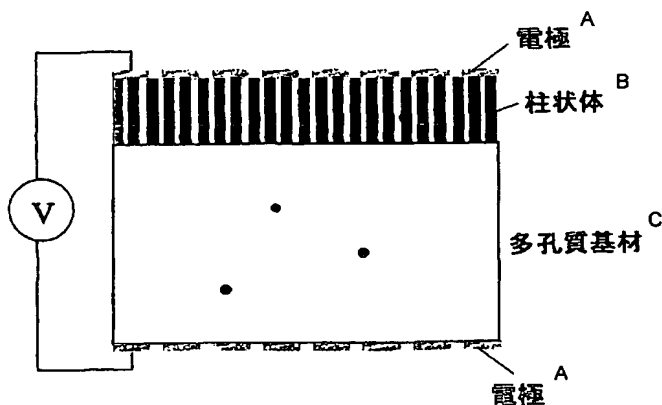
(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 河合 千尋 (KAWAI,Chihiro) [JP/JP]; 〒664-0016 兵庫県 伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友電気工業株式会社 伊丹製作所内 Hyogo (JP). 龍見 雅美 (TATSUMI,Masami)

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: POROUS SEMICONDUCTOR AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: 多孔質半導体及びその製造方法



A...ELECTRODE
B...COLUMNAR MEMBER
C...POROUS SUBSTRATE

(57) Abstract: A filter capable of performing collection of organic materials, bacteria, viruses and other hazardous materials and sterilization/decomposition of collected matter at low cost with extremely high efficiency; and a process for producing the same. In particular, a porous semiconductor constituted of a semiconductor material capable of light emission is formed inside or on the surface of a porous ceramic or metal as a substrate. Electrodes are fitted thereto to thereby obtain a filter. Fluid is filtered while applying voltage so as to emit ultraviolet radiation. Thus, sterilization/decomposition of hazardous materials, etc. can be performed simultaneously with the filtration thereof.



(57) 要約:

有機物、細菌、ウイルス、その他の有害物質の捕集並びに捕集物の殺菌及び分解を低コストできわめて効率よく行うことが出来る濾過フィルター及びその製造方法を提供する。

セラミックス又は金属の多孔体を基材とし、この内部、又は表面に、発光機能を有する半導体材料からなる多孔質半導体を形成する。これに電極を設けてフィルターとし、電圧をかけて紫外線を発光させながら、流体を濾過処理して、有害物等を濾過すると同時に殺菌、分解処理を行う。

明細書

多孔質半導体及びその製造方法

技術分野

- 5 本発明は、多孔質半導体、特に紫外線発光機能を持ち、有機物、細菌、ウイルス、その他の有害物質の捕集並びに捕集物の殺菌及び分解を行うための濾過フィルターとして有用な多孔質半導体及びその製造方法に関する。また、そのような多孔質半導体のうち、特に高い輝度の紫外線発光機能を持つ多孔質半導体及びその製造方法に関する。さらに本発明は、そのような多孔質
- 10 半導体を使用した濾過フィルター、バイオリアクター及び紫外線光源に関する。また、本発明は、本発明は、エレクトロルミネッセンス、フォトルミネッセンス、又はカソードルミネッセンスにより紫外線又は可視光線を発光する機能を持つ窒化ケイ素多孔体で構成される多孔質半導体に関する。

15 背景技術

- 近年、半導体発光デバイスには、短波長を発光する半導体材料や素子が要求されている。特に、バンドギャップが大きい、すなわち大凡の波長が400 nm以下の紫外線を発光する素子は、光触媒の光源として使用できること及び殺菌機能を付与できることから広範な応用が期待されている。
- 20 紫外発光する半導体材料としてはGa₂NやAlN、ZnO、又はダイヤモンド等が知られている。これらの材料のバンドギャップとそれに対応する発光波長は、Ga₂Nが3.39 eV、366 nm、AlNが6.2 eV、200 nm、ZnOが3.35 eV、370 nm、ダイヤモンドが5.47 eV、227 nmであり、Al-Ga-N三元系半導体では、3.3～6.2 eV、200～366 nmまで可変の値を取る。近年は、これら半導体の発光ダイオードやレーザーダイオードへの応用研究、さらには、受光素子（フォトダイオード）への応用研究が盛んに行われている。
- 一般的には、紫外線は約100～400 nm程度の波長を持つ電磁波を意味するが、その波長によって、UV-A（325～400 nm）、UV-B
- 30 （280～325 nm）、UV-C（100～280 nm）に大別される。UV-Cの内、100～200 nmの波長は真空紫外線と呼ばれる。これらの内、254 nm線はウイルス、細菌等のDNAを直接破壊することから、強力な殺菌作用を持つことが知られており、紫外線ランプに使用されている

。180～254 nm線は下水の浄化等の水処理に有用である。このほか、光造形には333～364 nm線が、紫外線硬化樹脂の硬化用には200～400 nm線が広く用いられる。現在これらの紫外線は、主として水銀ランプにより発生させている。最近では、環境に有害な水銀を用いない方法として、水銀ランプの代わりに半導体発光ダイオードを利用することが検討され、一部実用化もされている。

一方、 TiO_2 等を主成分とする光触媒にも紫外線光源が必要である。光触媒は主として TiO_2 微粒子からなり、紫外線を照射することで発生する酸素ラジカルが有機物や汚れを構成する分子に反応して、これを分解するものである。光触媒は、下水浄化、空気清浄機、有害ガスの分解装置等へ適用されている。光触媒作用を発現させるためには、 TiO_2 （アナターゼ型）のバンドギャップである3.2 eV以上のエネルギー（388 nm以下の波長に相当する）を持つ紫外線を照射する必要がある、ここでもやはり、ブラックライト等の水銀ランプが使用されている他、半導体発光ダイオードも検討され、一部実用化もされている。また、可視光で機能する光触媒も発明されており、 TiO_2 に一部窒素をドーピングした材料は400～500 nmの可視光でも励起され、光触媒作用を発揮する。但し、紫外励起タイプの光触媒よりは効果は弱い。

ウイルスや細菌、さらには有機物を効率よく殺菌するためには、これらを一旦捕集して、その捕集体に集中して紫外線を照射する必要がある。なぜなら、紫外線は空气中、又は液体中で減衰しやすいためである。特に、下水処理等の浮遊物が多く存在する液中では極めて到達距離が小さく、原液中の浮遊物を一旦沈殿させたり、濾過膜で濾過したりした後に、紫外線を照射している。また、気体中では、雰囲気は紫外線減衰率の小さい窒素雰囲気にするか、あるいは、出力の大きな水銀ランプを使用して到達距離を大きくしたりして対応している。しかしながら、これらの方法は大きなコストアップにつながるために実用化には大きな問題となっている。

ところで、濾過フィルターとしては、近年、耐熱性が高く、高強度、高透過性セラミックフィルターの必要性が高まっている。このようなセラミックスフィルターは例えば食品、薬品分野等において使用されている。従来この分野では、有機膜が使用されてきたが、セラミックスには有機膜にはない優れた耐熱性、耐圧性、耐薬品性、高い分離能を持ち、有機膜を代替しつつある。さらに、多孔質膜は触媒担体や微生物培養担体等のバイオリアクター等としても使用されている。

各種セラミックスの中でも窒化ケイ素は高強度、高靱性、高耐熱衝撃性、高耐薬品性を持つ構造用セラミックス材料であり、フィルター材質として非常に有望である。 Si_3N_4 を多孔体としたフィルターについては、柱状構造を持つ Si_3N_4 粒子が、希土類元素（Sc、Y及びランタン系元素をいう）の化合物を少なくとも1種を含んだ結合相によって互いに三次元絡み合い構造をなすよう接着されている多孔体が発明されている。

例えば特許第2683452号公報では、柱状 Si_3N_4 結晶粒子が酸化物系結合相を介してランダムに配向した Si_3N_4 多孔体が高強度特性を持ち、濾過フィルターとして使用した場合に、高い透過性能を示すことが示されている。該 Si_3N_4 多孔体は以下のプロセスにより製造される。すなわち、 Si_3N_4 粉末と焼結助剤としての希土類元素の酸化物を所定の組成で混合後、成形し、不活性ガス中で焼成することにより作製できる。希土類元素とはSc、Y、及び原子番号57～71の元素をいう。例えば、 Y_2O_3 を助剤として用いた場合、焼成温度において Y_2O_3 と原料 Si_3N_4 の表面に存在する SiO_2 が液相を形成し、この中に Si_3N_4 の一部が溶解し、再析出する際に柱状に成長した Si_3N_4 粒子が生成して多孔質構造が作り出され则认为られている。

上記 Si_3N_4 フィルターは、一般のフィルターと同じく、多孔体中の細孔のサイズによって濾過を行うこと以外の機能を持たない。すなわち、例えば、細孔径よりも小さな有機成分の粒子、細菌、及びウイルス等は濾過により捕集することができない。これらを捕集して透過液を清澄にするためには、多孔体の細孔径をこれらの粒子、細菌、ウイルスのサイズよりも小さくするしか方法がない。しかし、細孔径を低下させると、濾過操作における圧力損失が大きくなって透過性能が大きく低下するという大きな問題がある。また、多孔体組織の一部が破損して細孔径が大きくなってしまった場合には、透過液中に細菌等が混入してしまうという欠点があった。

加えて、上記の従来技術による紫外線発光多孔体には下記のような問題点があった。

◎ 細孔制御が困難

これまでのワイドバンドギャップを持つ半導体を多孔質化する方法においては、いずれも多孔体の細孔径を制御するのは工程が多く容易ではない。

◎ 強度が低い

従来技術によりセラミックスを多孔質化したものは、粒子間の結合が弱く強度が十分ではない。

◎ 透過性能が小さい

球状粒子が半結合した多孔体をフィルターとして使用した場合、その透過性能が低い。

◎ 耐熱熱衝撃性が低い

- 5 強度が小さいため、同時に耐熱衝撃性も低くなる。

発明の開示

本発明は、かかる事情に鑑みてなされたものであり、流体中に含まれる有機物、細菌、ウイルス、その他の有害物質の捕集並びに捕集物の殺菌及び分解を低コストで極めて効率よく行うことができる濾過フィルター、それに用いる多孔質半導体、その製造方法を提供することを目的とする。さらに本発明は、濾過フィルターとして用いるのに好適な、特に高輝度の紫外線発光機能を有する多孔質半導体、その簡易な製造方法及びその多孔質半導体を用いた濾過フィルターを提供することを目的とする。さらに本発明の別の目的は、
10 細孔径が好適に制御され、強度が高く、透過性能が高く耐熱衝撃性の高い多孔質半導体を提供することにある。

上記の目的は、以下に記載する本発明によって達成される。すなわち、

1. 連通孔を有する多孔質基材と、エレクトロルミネッセンス、カソードルミネッセンス又はフォトルミネッセンスによる発光機能を有し、連通孔を
20 有する多孔質半導体層とを備える多孔質半導体。
2. 波長400nm以下の紫外線を発光することを特徴とする1に記載の多孔質半導体。
3. 上記紫外線が、波長200～400nmの紫外線であることを特徴とする2に記載の多孔質半導体。
- 25 4. 上記紫外線が、波長230～270nmの紫外線であることを特徴とする3に記載の多孔質半導体。
5. 上記半導体層がpn接合構造を有することを特徴とする1～4のいずれかに記載の多孔質半導体。
6. 前記半導体層の気孔率が30%以上であることを特徴とする1～5の
30 いずれかに記載の多孔質半導体。
7. 上記多孔質基材及び／又は多孔質半導体層の平均細孔径が0.0003～100μmであることを特徴とする1～6のいずれかに記載の多孔質半導体。
8. 上記半導体層の表面及び／又は裏面に絶縁層が形成されていることを

特徴とする 1～7 のいずれかに記載の多孔質半導体。

9. 上記絶縁層が光触媒機能を有する材料で形成されていることを特徴とする 1～8 のいずれかに記載の多孔質半導体。

10. 上記半導体層が結晶粒子で構成され、該結晶粒子の表面が光触媒機能を有する粒子でコーティングされていることを特徴とする 1～9 のいずれかに記載の多孔質半導体。

11. 1～10 に記載の多孔質半導体からなる濾過フィルター。

12. 上記多孔質基材が連通孔を有するセラミックス又は金属の多孔体であり、この内部又は表面に、多孔質半導体層が設けられていることを特徴とする 11 に記載の濾過フィルター。

13. 前記多孔質基材の気孔率が 30% 以上であることを特徴とする 12 に記載の濾過フィルター。

14. 前記多孔質基材の表面に配置された多孔質半導体層の厚さが 1～1000 μm であることを特徴とする 12 又は 13 に記載の濾過フィルター。

15. 前記多孔質基材の平均細孔径が 0.01～1000 μm であることを特徴とする 12～14 のいずれかに記載の濾過フィルター。

16. 上記多孔質半導体層が、上記多孔質基材の表面に立設されている多数の半導体材料の柱状体からなることを特徴とする 1～9 のいずれかに記載の多孔質半導体。

17. 上記多孔質基材中の細孔が基材面に対して垂直の貫通孔であることを特徴とする 16 に記載の多孔質半導体。

18. 上記多孔質基材中の平均細孔径が 0.1～100 μm であることを特徴とする 16 又は 17 に記載の多孔質半導体。

19. 上記柱状体の長さ方向に p n 接合が形成されていることを特徴とする 16～18 のいずれかに記載の多孔質半導体。

20. 前記柱状体が、基台部とこの基台部の先端側に位置する先鋭部とからなることを特徴とする 16～20 のいずれかに記載の多孔質半導体。

21. 上記柱状体の先端部と、多孔質基材の柱状体が形成された面の裏面とに導電性を持つ多孔質膜が電極として配置されていることを特徴とする 16～20 のいずれかに記載の多孔質半導体。

22. 上記柱状体の先端部に導電性を持つ多孔質膜が一方の電極として配置され、前記多孔質基材が導電性材料からなるものであって、他方の電極を構成していることを特徴とする 16～21 のいずれかに記載の多孔質半導体。

23. 柱状体の表面及び／又は柱状体の先端部に配置されている電極の柱状体側の面が、光触媒機能を持つ粒子でコーティングされていることを特徴とする22又は23に記載の多孔質半導体。

5 24. 15～24のいずれかに記載の多孔質半導体を用いた濾過フィルター。

25. 上記多孔質半導体層が、発光機能を有する半導体粒子を上記多孔質基材表面に堆積させることによって形成されたものであることを特徴とする1～10のいずれかに記載の多孔質半導体。

10 26. 前記多孔質半導体層に電流注入するための電極を備えたことを特徴とする25に記載の多孔質半導体。

27. 前記多孔質半導体層がp型半導体粒子の堆積層とn型半導体粒子の堆積層とからなっており、pn接合を形成していることを特徴とする25又は26に記載の多孔質半導体。

15 28. 上記半導体粒子の表面に絶縁層がコーティングされていることを特徴とする25～27のいずれかに記載の多孔質半導体。

29. 貫通孔を持つ多孔質基材とその表面に形成された多孔質半導体層からなり、発光機能を有する多孔質半導体の製造方法であって、少なくとも次の工程を含むことを特徴とする多孔質半導体の製造方法。

20 (a) エレクトロルミネッセンス、カソードルミネッセンス又はフォトルミネッセンスによる発光機能を有する半導体粒子の少なくとも一種と多孔質基材とを用意する工程

(b) 半導体粒子の懸濁液を作製する工程

(c) 該懸濁液を多孔質基材で濾過して、多孔質基材表面に半導体粒子からなる堆積層を形成する工程

25 30. 前記堆積層に電流注入するための電極を形成する工程を含むことを特徴とする29に記載の多孔質半導体の製造方法。

31. 前記(c)の工程の後に、堆積層を形成する個々の半導体粒子同士を結合させるための処理を施す工程を含むことを特徴とする29又は30に記載の多孔質半導体の製造方法。

30 32. 前記処理が加熱処理であることを特徴とする31に記載の多孔質半導体の製造方法。

33. 前記処理が半導体粒子同士の接触部に半導体材料を気相析出させる処理であることを特徴とする31に記載の多孔質半導体の製造方法。

34. 前記(a)と(b)の工程の間に、半導体粒子の表面に絶縁層又は

光触媒機能を持つ材料をコーティングする工程を含むことを特徴とする 29～33 のいずれかに記載の多孔質半導体の製造方法。

35. 前記 (c) の工程の前に、多孔質基材表面に絶縁層をコーティングする工程及び前記 (c) の工程の後に堆積層の表面に絶縁層をコーティングする工程をそれぞれ付加したことを特徴とする 29～34 のいずれかに記載の多孔質半導体の製造方法。

36. 前記 (b) の工程において、p 型の半導体粒子の懸濁液と n 型の半導体粒子の懸濁液とをそれぞれを 1 種以上用意し、前記 (c) の工程において、これらの懸濁液を多孔質基材によって交互に濾過し、pn 接合構造の堆積層を形成することを特徴とする 29～35 のいずれかに記載の多孔質半導体の製造方法。

37. 半導体粒子の平均粒径が $0.01 \sim 5 \mu\text{m}$ であることを特徴とする 29～36 のいずれかに記載の多孔質半導体の製造方法。

38. 25～28 のいずれかに記載の多孔質半導体からなる濾過フィルター。

39. 上記多孔質基材の上面又は下面に電極が形成され、該多孔質基材上に多孔質絶縁層、多孔質半導体層、多孔質絶縁層が積層され、さらに上面に電極が形成され、上記多孔質半導体層は、該電極間に交流電圧を印加することによりエレクトルミネッセンスによって紫外線発光し、バンドギャップが 3.2 eV 以上であり、かつ発光中心である Gd がドーピングされていることを特徴とする 1～7 のいずれかに記載の多孔質半導体。

40. 上記多孔質基材は上面又は下面に電極が形成され、上記多孔質半導体層は絶縁層中に半導体粒子が分散されて形成され、該多孔質半導体層上に電極が形成され、多孔質半導体層は、該電極間に交流電圧を印加することによりエレクトルミネッセンスによって紫外線発光し、上記半導体粒子はバンドギャップが 3.2 eV 以上であって、かつ発光中心である Gd がドーピングされていることを特徴とする 1～7 のいずれかに記載の多孔質半導体。

41. 上記多孔質絶縁層又は上記絶縁層中に半導体粒子が分散されて形成された多孔質半導体層の表面が、光触媒機能を有する多孔質層によって被覆されているか、又は上記多孔質基材の細孔壁が光触媒機能を有する材料で被覆されていることを特徴とする 39 又は 40 に記載の多孔質半導体。

42. 上記多孔質絶縁層又は上記半導体粒子が分散された絶縁層が、光触媒機能を有する材料によって形成されていることを特徴とする 39 又は 41 に記載の多孔質半導体。

43. 上記多孔質半導体層又は上記半導体粒子のバンドギャップが4.0 eV以上であることを特徴とする39～42のいずれかに記載の多孔質半導体。

5 44. 上記電極が多孔質であるか又は電極の構造が多孔体構造を有することを特徴とする39～43のいずれかに記載の多孔質半導体。

45. 上記電極が多孔質透明導電膜からなることを特徴とする44に記載の多孔質半導体。

46. 上面又は下面に電極が形成された、連通孔を有する多孔質基材上に、多孔質絶縁層、多孔質半導体層及び多孔質絶縁層が積層され、さらに上面
10 に電極が形成され、該電極間に交流電圧を印加することにより、エレクトロルミネッセンスによる紫外線発光をする多孔質半導体の製造方法であって、少なくとも次の工程を含むことを特徴とする多孔質半導体の製造方法。

(a) Gdがドーピングされた半導体粉末及び絶縁体粉末を、それぞれ懸濁液に調製する工程

15 (b) 絶縁体粉末の懸濁液を多孔質基材で濾過することにより多孔質基材表面に多孔質絶縁層を積層する工程

(c) 半導体粉末の懸濁液を多孔質基材で濾過することにより該絶縁層上に多孔質半導体層を積層する工程

(d) さらに絶縁体粉末の懸濁液を多孔質基材で濾過することにより該半
20 導体層上に多孔質絶縁層を積層する工程

47. 上面又は下面に電極が形成された、連通孔を有する多孔質基材上に、絶縁層中に半導体粒子が分散された多孔質半導体層が形成され、さらに上面に電極が形成され、該電極間に交流電圧を印加することにより、エレクト
25 ールミネッセンスによる紫外線発光をする多孔質半導体の製造方法であって、少なくとも次の工程を含むことを特徴とする多孔質半導体の製造方法。

(a) Gdがドーピングされた半導体粉末を調製する工程

(b) 該半導体粉末に絶縁層を被覆し、さらに懸濁液に調製する工程

(c) 該懸濁液を多孔質基材で濾過して、多孔質半導体層を多孔質基材上に積層する工程

30 48. 39～45のいずれかに記載の多孔質半導体からなることを特徴とする濾過フィルター。

49. 39～45のいずれかに記載の多孔質半導体からなることを特徴とするバイオリクター。

50. 39～45のいずれかに記載の多孔質半導体を使用したことを特徴

とする紫外線光源。

- 5 51. 上記多孔質半導体層が、平均アスペクト比が3以上の柱状 Si_3N_4 粒子と少なくとも1種の希土類元素を含む酸化物系結合相からなる窒化ケイ素多孔体であり、可視光線又は紫外線を発光することを特徴とする1～9のいずれかに記載の多孔質半導体。
- 5 52. 上記柱状 Si_3N_4 粒子表面が、光触媒機能を有する粒子又は膜で被覆されている51に記載の多孔質半導体。
- 5 53. 上記多孔質半導体層の表面に、光触媒機能を有する粒子の堆積層又は膜が形成されている51に記載の多孔質半導体。
- 10 54. 300～320nmにピーク波長を持つ紫外線を発光する51～53のいずれかに記載の多孔質半導体。
- 5 55. 上記希土類元素として少なくともGdを含む51～54のいずれかに記載の多孔質半導体。
- 5 56. 上記希土類元素としてさらにYを含む55に記載の多孔質半導体。
- 15 57. 上記多孔質半導体層の平均細孔径が0.1～5 μm である51～56のいずれかに記載の多孔質半導体。
- 5 58. 3点曲げ強度が100MPa以上である51～57のいずれかに記載の多孔質半導体。
- 5 59. 51～58のいずれかに記載の多孔質半導体を有する発光デバイス
- 20 60. 51～58のいずれかに記載の多孔質半導体を用いる濾過フィルター。
- 6 61. 上記多孔質基材が軸方向に被処理流体の流路となる複数の孔を形成した柱状体であり、上記連通孔が該孔の内壁から柱状体の側面に通ずる連通
- 25 孔であり、該内壁に多孔質半導体層が形成されていることを特徴とする請求の範囲1に記載の多孔質半導体。
- 6 62. 上記多孔質基材がハニカム構造体であり、該ハニカム構造体には仕切り壁を介して流入側ハニカム流路と流出側ハニカム流路とが形成され、上記連通孔は該仕切り壁内に形成されており、該流入側ハニカム流路の内壁に
- 30 多孔質半導体層が形成されていることを特徴とする請求の範囲1に記載の多孔質半導体。

1 本発明の多孔質半導体の基本的な構造

本発明者らは、殺菌や有機物分解を極めて効率よく行うことに関して鋭意

検討した結果、紫外線発光するワイドバンドギャップ半導体材料を多孔質構造として発光機能を持つ濾過フィルターとし、これを用いることにより、上記の目的を達成できることを見出した。すなわち、本発明によれば、連通孔を有する多孔質基材と、エレクトロルミネッセンス、カソードルミネッセンス又はフォトルミネッセンスによる発光機能を有し、連通孔を有する多孔質半導体層とを備える多孔質半導体が提供される。さらには、その多孔質半導体を用いた濾過フィルターが提供される。エレクトロルミネッセンスを利用する場合は、直流電流注入型と交流電圧印加型がある。

以下に、本発明の多孔質半導体及びそれを用いた濾過フィルターについて説明する。図1は本発明の濾過フィルターの構造を示す模式図であり、濾過フィルターは多孔質基材と膜状の多孔質半導体層とからなる。流体中に浮遊する細菌、有機物を多孔質半導体膜からなる発光濾過フィルターにより濾過すると、多孔質半導体膜の細孔径よりも大きな細菌、有機物粒子が捕捉される。多孔質半導体層には電極が形成されており、これに電圧を印加することにより、エレクトロルミネッセンス現象によって発光が生じる。図1中(b)ではこのエレクトロルミネッセンスが黒の矢印で表されており、これにより、捕捉された細菌、有機物粒子が殺菌及び分解される。もしくは、多孔質半導体膜の細孔径が大きい場合は、膜を透過するときに分解や殺菌ができる。

電極を通して電圧を印加する替わりに、レーザー光等を照射するとフォトルミネッセンス現象により、また電子線を照射するとカソードルミネッセンス現象により多孔質半導体層が発光して、同様に殺菌、分解ができる。

殺菌や有機物の分解のためだけであれば基材を用いる必要はないが、GaNやダイヤモンド等の発光材料は高価であるので、基材を用いる方が経済コストの面から有利である。多孔質半導体層は、基材の表面に形成してもよいし、基材の内部でもよい。基材を用いることには、例えば、高強度多孔体基材を用いて強度を持たせれば、半導体膜には強度を付与する必要がなくなるという利点がある。

特に、多孔質半導体層が254nmの紫外線を発光する場合には殺菌が可能になる。紫外線は、その波長が短いほど高いエネルギーを持ち、化学結合を直接切断する機能が向上するため、有機物分解に関しては、短波長ほど好ましい。とりわけ180～260nmほどの深紫外線は有機物分解には最適である。一方、300～400nm以上の紫外線は、化学結合を直接切断する機能は小さいが、この場合は、多孔質半導体層にTiO₂等の光触媒粒子

をコーティングすることにより有機物の分解が可能になる。すなわち、 TiO_2 がこの紫外線を吸収して励起されて活性酸素ラジカルを発生し、これが有機物と反応して有機物を分解する。また、紫外線照射により、オゾンを生じさせて、オゾンによる殺菌等も可能になる。

- 5 このような機能を発現するためには、光触媒の活性化に対応する波長を発光するような半導体材料を選択する必要がある。前記したように、各材料の発光波長は、ダイヤモンドが227nm、GaNが366nm、AlNが200nm、ZnOが370nm程度であり、Al-Ga-N三元系半導体では、200～366nmまで可変の値となる。例えば、半導体としては、GaNやZnO、AlN等のバンドギャップが大きい半導体を利用することができる（Japanese Journal of Applied Physics. Vol. 31 (1992)、1991年10月19日公表受諾、p. 51-59、Japanese Journal of Applied Physics. Vol. 30 (1992)、1991年8月20日公表受諾、p. L1815-L1816）。本発明において好ましい半導体材料は、GaN、ZnO、AlN、ダイヤモンド、Ga-Al-N混晶、ZnS、CdS、ZnSe、ZnF₂:Gd、AlN:Gd、ダイヤモンド:Gd、CaF₂:Gd（:は、Gdをドーピングしたことを意味する）である。その他、希土類元素を含む酸化物等もある。このうち、Gdをドーピングした半導体材料を用いる場合には、後に詳述する。
- 10
- 15
- 20 実際はこれらの材料に不純物元素が添加されているので、基本的には発光波長は短波長側あるいは長波長側へシフトするが、周知の不純物量制御により、目的とする波長を発光する多孔質半導体層とすることができる。多孔質半導体層には、各種不純物元素をドーピングすることにより半導体膜のバンドギャップに加えて、電気抵抗を制御することができる。また、多孔質半導体膜を積層状構造にし、pn接合を形成すると、発光効率をより高くすることができるのは、通常の発光ダイオードと同じである。ドーピングする不純物としては、例えばGaNでは、Mgを添加するとp型、Siを添加すればn型となるし、Bを添加すれば、GaN自体のバンドギャップを大きくすることもできる。
- 25
- 30 多孔質半導体層を構成する結晶粒子の形状は、球状でもよいし、アスペクト比の大きな柱状粒子やウィスカーにすることも好ましい。一般に、ウィスカーには、不純物や転位等の結晶欠陥が少なく高い結晶性を有するため、半導体固有のバンドギャップに相当する波長での発光（バンド端発光）の強度が高くなる。

本発明の多孔質半導体を、このような柱状又はウィスカー結晶が三次元的に相互に絡み合った構造の多孔質半導体膜を有するものにより、多孔質膜の強度を大きくすることができ、高い信頼性に通じる。それに加え、このような構造を濾過フィルターとして使用すると、球状粒子から構成される濾過フィルターよりも高い透過性能を発揮することができる。アスペクト比は3以上であることが好ましい。これより小さいと高い透過性能と高強度が得られない。

また、多孔質半導体層は連通孔（開気孔）を有することが必要であるが、とりわけ、気孔率が30%以上であることが好ましい。30%未満の場合には、濾過抵抗が大きくなるという欠点が現れるためである。

また、多孔質半導体層の細孔径は、平均細孔径で0.0003 μm （3 Å）～100 μm であることが好ましい。細菌やウイルスの捕捉の場合、0.01 μm 以下の細孔径であれば大凡全てを捕捉できる。さらには、0.001 μm （10 Å）～10 μm の範囲は、限外濾過、及び精密濾過と呼ばれる細孔範囲であり、有機物や細菌・ウイルス・浮遊物の捕集等最もニーズがあるので特に好ましい。細菌やウイルスのサイズは、例えば、ブドウ球菌が0.9 μm 、大腸菌が1 μm 、チフス菌が0.6 μm 、天然痘ウイルスが0.2 μm 、多くのバクテリアが0.5～1 μm 程度であるので、これらを捕集できるサイズに多孔質半導体層の細孔径を制御すればよいことになる。

細孔径が0.001 μm 以下の場合、ガス分離膜としても作用させることができる。例えば、毒性ガスを含む2種以上の混合ガスから、毒性ガスのみを細孔内に透過させ、透過する際に、細孔壁が紫外線発光して毒性ガスを分解できる等の効果を持たせることができる。微細孔にするには、半導体膜を構成する結晶粒子を微細化することが必要であるが、このとき微細化により量子サイズ効果が発現するので、用いる半導体材料のバンド端よりも波長の短い発光を生じさせることもできる。多孔質半導体層の厚さは1～1000 μm が好ましい。とりわけ、一つの大きな粒子中に、粒径が10 μm 以下の半導体粒子が複数個分散された組織をもつ、コア／シェル型の粒子を用いると、量子サイズ効果や量子閉じ込め効果が顕著に表れ、発光強度が高くなり好ましい。

また、多孔質半導体層を担持する多孔質基材としては、紫外線耐性があり、かつ半導体膜を形成するためにある程度の耐熱性が必要であることから、セラミックス又は金属材料の多孔体を用いる。金属、又はSiC、GaN等の導電性セラミックスを基材とすると、これが同時に電極となるので発光素

子を作製するときに都合がよい。またさらに、基材として、柱状に成長した β - Si_3N_4 粒子が 3 次元的に絡み合った構造を持つ高強度 Si_3N_4 多孔体を用いると、基材厚さを低下させることができるので、濾過時の圧力損失を低下させることができる。本発明において好ましい基材の材質としては、

5 SiC 、 AlN 、 Si_3N_4 、 Si 、 SUS316 、 Al_2O_3 、 GaN である。

多孔質基材の平均細孔径は、 $0.01 \sim 1000 \mu\text{m}$ であることが好ましい。 $0.01 \mu\text{m}$ 未満では、濾過時の圧力損失が大きくなり透過性能が低下する。一方 $1000 \mu\text{m}$ を超えると、多孔質半導体層の形成が困難になる。

10 また、多孔質基材の気孔率は、多孔質半導体層と同様に 30%以上が好ましい。

このようなフィルターを用いることにより、従来、濾過膜と発光源が必要であったシステムが 1 つの製品で事足りることになり、大幅なコスト減はもちろん、設備スペース減、工程減にも通じる。また、半導体発光ダイオード

15 は熱の発生が少ないので、濾過液の温度上昇による変質も抑制できる。

また、本発明の多孔質半導体を濾過フィルターに用いる際は、フィルターの基材としてセラミックスが好適である。セラミックフィルターを実際に工業的に使用する場合には、濾過装置のコンパクト化を図るために、単位体積あたりの半導体膜面積を大きくしたモジュールにすることが望ましい。すな

20 わち、フィルターの性能は、単位面積あたりの透過量と膜面積の積であると言換えてよい。このことを念頭において、本発明者らは、後述する実施例に示すようにフィルターの形状を、例えば断面が蓮根形状となるようにモノリス形状と呼ばれる形に形成したフィルターを開発した。モノリス形状は、濾過フィルター全体を見たときは柱状に形成し、かつ柱の軸に沿った方向に

25 複数の孔を有する。すなわち、細孔径の大きいセラミック多孔質基材（支持体）の柱の軸方向の断面において複数の円又は多角形の穴が開いているように形成し、この穴を原液、被処理流体の流路とする。モノリス体である柱状体の端は開放されていてもよいしふさがれていてもよい。この流路の内側に

30 細孔径の小さい濾過層、すなわち半導体層を形成する。場合によっては、細孔径が基材と濾過層の中間の値を持つ中間層を形成する。濾過後の清澄液は、この濾過フィルターの側面から流出することになる。これにより、単位体積あたりの膜面積を大きくすることができる。一般的な精密濾過フィルターでは、セラミックス多孔質基材は $10 \mu\text{m}$ 以上の細孔径とし、濾過層は $1 \mu\text{m}$ 以下になっている。

また、多孔質基材をハニカム構造体で形成することもできる。ハニカム構造体は気体の浄化の場合に好適に用いられている。この場合には、被処理流体は流入側ハニカム流路に流入し、多孔質半導体層を備える仕切り壁の連通孔を通して流出側ハニカム流路に導かれる。このハニカム構造体をモノリス

5 体として成型してもよい。

2 多孔質半導体の製造方法

次に、本発明の多孔質半導体の製造方法について述べる。

本発明の多孔質半導体層は種々の方法により製造することができるが、以下では、特に、化学輸送法、CVD法、昇華法及び通電加熱法を用いて製造する場合を例にとって説明する。

10

(1) 化学輸送法

化学輸送法は、例えば図2に示される装置を用いて行うことができる。図2に示すように、管状炉中でZnO粉末と黒鉛粉末との混合粉末をボートに載せ、これを大気圧下、Ar気流中、温度900～925℃で加熱して、ZnガスとCOガスを発生させる。炉の中心よりやや外れた位置に、予め金をコーティングしたSi₃N₄多孔質基材（直径25×1mm）を置くと、発生したガスが輸送され、基材上で反応して、結晶性の優れたZnOウィスカーが析出する。炉中高温部（900～925℃）及び低温部では、以下のような反応が起こる。

15



このようにして、図2中の円内に描かれた模式図で示されるような、ナノZnOウィスカーコートSi₃N₄多孔体が形成される。これに、図1に示したように電極を形成し、電圧印加することにより、ZnOのバンドギャップに相当する波長370nmの紫外線が発生する。

25

(2) CVD法

CVD法は、例えば図3(a)に示される装置を用いて行うことができる。Ga₂O₃粉末をアルコールに分散して懸濁液を調製し、これを多孔質基材で濾過することにより、図3(b)に示すGa₂O₃の多孔質堆積層（ケーキ層）を持つ多孔質基材を作製する。炉内に多孔質基材を設置し、基板を600℃程度に保持した状態にする。炉内の別の場所に設置した液体Gaを850℃程度に加熱した状態で、HClガスとキャリアガスであるH₂ガスとを導入することにより、GaCl₃ガスが発生し、これが基材上に搬送されて、別

30

口から導入された NH_3 ガスと反応して、多孔質基材上に形成された GaN 粒子をネッキングさせて GaN 多孔質膜が生成する（図3（c））。

（3）昇華法

昇華法は、例えば図4に示される装置を用いて行うことができる。 AlN 粉末をルツボ内に装填し、 2100°C の高温で加熱して Al ガスと N_2 ガスとを発生させる。ルツボよりも 200°C 程度低温の部位にセラミックス多孔質基材を設置すると、多孔質基材上に AlN 微結晶からなる多孔質膜が生成する。これは通常昇華法と呼ばれるプロセスで、 SiC 単結晶育成に使用されるが、析出速度を極めて大きくするように調整すると、単結晶ではなく、
10 多孔質な多結晶膜が生成する。生成する AlN は柱状形状又は六角板状形状を有する。

（4）通電加熱法

図5に示すように、 ZnO の粉末を水に分散させた懸濁液を多孔質基材で濾過して、基材表面にケーキ層と呼ばれる ZnO の堆積層を形成する。 ZnO ケーキ層に電極を形成し、通電加熱することにより、表面が 1000°C 以上の温度に加熱されて Zn 蒸気と酸素又は H_2O 蒸気が発生し、これが基材表面で再度、反応凝縮して ZnO ウィスカーが生成する。

ZnO の粉末に Au や Ag の粉末を混合して同様に通電加熱してもよい。この場合、生成したガス種は、加熱によって熔融した該金属液中に溶解後、
20 析出する、いわゆるVLS（気液固相関与）機構によりウィスカーが生成する。この方法では、ウィスカー同士あるいはウィスカーと基材は金属相を介して強固に密着しているという利点がある。

（5）その他

また、多孔質半導体を作製するその他の方法としては、上記したワイドバンドギャップ半導体基板を陽極酸化処理して、表面層に微細な気孔を基板と垂直方向に形成する方法がある。陽極酸化法は次のプロセスにも応用できる。すなわち、一般的に広く用いられているpn接合構造を持つ発光ダイオード（緻密体）を一旦製作し、これに電極を形成する前に陽極酸化又は微細加工によって貫通孔を形成して多孔質化することもできる。特に、陽極酸化によって形成された気孔は、数 \AA ～数千 \AA と非常に微細なため、用いる半導体のバンドギャップに相当する波長よりも短い波長の発光を得るには優れた方法であり、また、基板に垂直な微細貫通孔が形成されるために、ガス分離機能を付与するには特に優れた方法と言える。

3 多孔質半導体を用いた濾過フィルターの構造

次に、上記の多孔質半導体を用いて実際に作製する濾過フィルターの構造について説明する。多孔質半導体は基本的に多孔質基材と多孔質半導体層からなるが、濾過フィルターとしての機能の面からは、濾過機能を担う濾過層と発光機能を有する発光層を備える必要がある。

(1) 濾過層が発光層を兼ねる構造

図6(a)に示すように、多孔質基材の表面に多孔質半導体層が形成されており、多孔質半導体層が濾過層及び発光層を兼ねる。多孔質基材及び多孔質半導体層の表面には電極が形成されている。電極が全面を覆うと濾過機能が発現しないので、電極は櫛形形状としている。なお、インジウムスズ系酸化物導電材料(ITO膜)を電極とする場合は、ITO膜を多孔質構造にすれば、全面を覆っても構わない。液体又はガス中に存在する被捕集物は、濾過層で捕集されると同時に、発生する紫外線により分解又は殺菌される。

(2) 濾過層と発光層とが異なる構造

図6(b)に示すように、基材自体が濾過層となっており、発光層である多孔質半導体層の両表面には櫛形電極が形成される。発光層に直接電位を与えるために、一方の電極は濾過層に埋め込まれた構造になっている。液体又はガス中に存在する被捕集物は濾過層で捕集され、清澄流体に紫外線が照射される。このタイプのフィルターは、紫外線が直接被捕集物に照射されないが、濾過層を通った清澄な流体に紫外線を照射し、清澄流体中に残存する細菌等を殺菌する効果がある。

尚、濾過対象が導電性液体の場合には、印加された電圧は半導体層のみならず、液体中にも通電されるので、この場合は、半導体層や基材の電気伝導率を高くするほど半導体層を流れる電流値が大きくなり発光に寄与するので好ましい。

また、上記(1)及び(2)の構造において、発光層に発光ダイオードとしての性能、すなわち、より低電力で高い発光効率を発揮させるためには、一般に用いられているpn接合構造や量子井戸構造等を用いてもよい。図7(a)はその一例であり、SiC多孔質基材上に形成された多孔質GaN層は3層に分かれており、活性層に注入された電子と正孔対から発光が生じる。このような構造の場合、p-GaN層の厚さを小さくすると、発光層から発生する紫外線がp-GaN層の表面にも到達しやすくなり有機物や細菌等の分解、殺菌がより効率よく行われる。また、図7(b)のように、活性層であるAlGaNよりもバンドギャップの大きいAlNでpn接合を形成す

れば、活性層から発生した紫外線は、A 1 Nを透過しやすくなるので好ましい。

4 多孔質半導体層が柱状体で構成される多孔質半導体

- 5 本発明者らはさらに、殺菌や有機物分解を極めて効率よく行うことに関して、紫外線発光するワイドバンドギャップ半導体材料を柱状体からなる多孔質構造にすることにより、より優れた発光機能を持つ多孔質半導体、及び濾過フィルターとすることができることを見出した。すなわち、本発明の好ましい態様では、連通孔を有する多孔質基材と、エレクトロルミネッセンス、
- 10 カソードルミネッセンス又はフォトルミネッセンスによる発光機能を有し、連通孔を有する多孔質半導体層とを備える多孔質半導体であって、上記多孔質半導体層が、上記多孔質基材の表面に立設されている多数の半導体材料の柱状体からなることを特徴とする多孔質半導体が提供される。

この態様の多孔質半導体を図面を用いて説明する。

- 15 図13は本発明の多孔質半導体の概念構造を示す模式図である。多孔質半導体は、多孔質基材と、多孔質基材面に対して垂直に成長した多孔質半導体層である柱状体とからなっている。流体中に浮遊する細菌、有機物をこの多孔質半導体を濾過フィルターとして用いて濾過すると、多孔質基材の平均細孔径よりも大きな細菌、有機物粒子が捕捉される。多孔質半導体には電極が
- 20 形成されていてもよく、これに電圧を印加することにより、エレクトロルミネッセンス現象によって発光が生じ、これにより、捕捉された細菌、有機物粒子が殺菌及び分解される。電極を通して電圧を印加する代わりに、レーザー光等を照射するとフォトルミネッセンス現象により、また電子線を照射するとカソードルミネッセンス現象により発光して、同様に殺菌、分解が可
- 25 する。

- 本発明は、有機物や細菌、ウイルス等をフィルターの表面又は内部で捕捉し、これに紫外線を当てて殺菌や分解をする機能を持つものである。濾過フィルターとして考えると、細菌やウイルス等の被捕集物と多孔体の細孔径のサイズの関係によって物理的に100%捕集してしまうことが好ましいが、
- 30 万一、フィルターの一部の構造が破壊されて被捕集物がフィルター中を透過してしまうことになっても、紫外線により分解や殺菌がなされるという利点がある。このタイプのフィルターとしては図18(a)及び(c)がこれに相当する。図18中、黒い丸は被捕集物となる対象粒子を表す。図18(a)は濾過層が発光層を兼ねる。(c)は濾過層と発光層とが別であり、粒子

は発光層の表面又は濾過層の表面で捕捉される。

一方、フィルターの細孔径がこれらの細菌やウイルス等よりも大きい場合でも、フィルターとして機能し得る。この場合には、被捕集物はフィルターによって捕集されることなく透過する際に、紫外線照射により分解又は殺菌されることになる。このタイプのフィルターの場合、細孔径を被捕集物よりも大きくすることができるので、気体や液体の透過性能に優れたフィルターとすることができるという特長がある。多孔質半導体層中の細孔径が大きいほど透過性能は高くなるが、大きすぎると被捕集物に対する紫外線の照射距離が長くなり、減衰する場合がある。このタイプのフィルターとしては図 1 8 (b) 及び (d) がこれに相当する。図 1 8 中、白い丸は分解又は殺菌された対象粒子の残骸を表す。(b) 及び (d) では、紫外線照射により分解又は殺菌したい対象物は濾過層と発光層を透過するが、透過する際に分解又は殺菌される。

以上のことから、本発明は次のように使用することも可能である。すなわち、相対的にサイズが大きな浮遊物等はフィルターの濾過機能で捕集し、分解や殺菌の対象となる比較的小さなものは、多孔質半導体層を透過する間に紫外線照射により分解や殺菌を行うこともできる。

特に、上述したように多孔質半導体層が 254 nm の紫外線を発光する場合には強力な殺菌作用を有し、従って殺菌に関しては半導体層が 230 ~ 270 nm の紫外線を発光することが好ましい。さらに、有機物分解に関しては、とりわけ 180 ~ 260 nm ほどの深紫外線が最適である。一方、300 ~ 400 nm の紫外線は、化学結合を直接切断する機能は小さいが、この場合は、柱状体の表面及び／又は柱状体の先端部に配置されている電極の柱状体側の面を、光触媒機能を持つ粒子でコーティングすることにより有機物の分解が可能になる。すなわち、光触媒機能を持つ粒子がこの紫外線を吸収して励起されて活性酸素ラジカルを発生し、これが有機物と反応して有機物を分解する。光触媒機能を持つ粒子としては、 TiO_2 等が挙げられる。

多孔質基材としては、上述した金属材料又はセラミックスが好ましく、金属、SiC、GaN 等の導電性セラミックスを基材とすると、これらが同時に電極となるので発光素子を作製するときに都合よい。また、柱状体として ZnO ウィスカーを成長させる際には、ウィスカーの垂直成長が起こりやすいことから、基材としてシリコン基板を用いることが好ましい。

多孔質基材中の細孔は基板面に対して垂直の貫通孔であることが好ましく、平均細孔径は 0.1 ~ 100 μm であることが好ましい。平均細孔径が 0

． 1 μm 未満では、濾過時の圧力損失が大きくなり透過性能が低下する。一方 100 μm を超えると、紫外線で分解や殺菌ができない大きな粒子も透過してしまう。また、細孔を基板面に対して垂直の貫通孔とすることにより、透過時の圧力損失を最低にすることができ、透過性能がより高いフィルターとなる。

5 半導体層を柱状体、とりわけ先端部が先鋭構造である柱状体とすることにより、通電時に先端部での電子の閉じこめ効果が発現するため、発光効率を高くすることができる。柱状体は、柱状構造の一つであるウィスカーでもよい。ウィスカーは、結晶性が高く不純物や欠陥が少ないので、効率よく発光させることができる。

10 柱状体又は配向したウィスカーからなる半導体層としては、ZnO、GaN、AlN又はダイヤモンドの少なくとも一種であることが好ましく、作製法としては下記の例がある。

(1) 柱状体がダイヤモンドである多孔性半導体の製造方法

15 ダイヤモンドの柱状体を作製する方法として下記プロセスが知られている(特開2002-75171号公報参照)。まずこれを図14を用いて説明する。図14(a)に示すように、表面が(001)面のIb型の単結晶ダイヤモンドからなる基板21を用意する。次に、図14(b)の工程で、基板21上にレジスト層22を形成し、この上に2次元状に円形の遮光板23aが形成されたフォトマスク23を配置する。フォトマスク23の各遮光板23aのピッチは、例えば約1～約50 μm とする。そして、フォトリソグラフィ技術によって、レジスト層22に、フォトマスク23の遮光板23aに対応する位置に2次元状のパターンを形成する。

その後、図14(c)に示す工程で、エッチング技術によってレジスト層22の上記パターンに対応したマスク部24を形成する。さらに、図14(d)に示す工程で、基板21に反応性イオンエッチング(Reactive Ion Etching: RIE)を施して、基板21に単結晶ダイヤモンドからなる複数本の柱状体25を形成する。図示した実施形態では柱状体25は断面円形とされているが、この他、四角形、三角形等としてもよい。また、柱状体25の高さを約1～約20 μm とし、柱状体25の直径を約0.5～約10 μm とすることが好ましく、さらに、柱状体25の直径に対する高さの比(以下、「アスペクト比」と称する)は、約1～約5にすることが好ましい。また、柱状体25を形成するのに反応性イオンエッチングを用いたのは、隆起状の柱状体25を容易に形成できるだけでなく、柱状体25が形成された部分

以外を平滑にエッチングすることができるためである。尚、反応性イオンエッチングで用いられる反応ガスは、 O_2 のみ、又は、 CF_4 及び O_2 を含む混合ガスとすることが好適である。

- 5 また、柱状体25を形成するにあたっては、反応性イオンエッチング以外の手法を用いてもよく、例えば、イオンビームエッチング、ECR（電子サイクロトロン共鳴：Electron Cyclotron Resonance）エッチング、ICP（誘導結合プラズマ：Inductive Coupled Plasma）によるエッチング等を用いることができる。

- 10 続いて、図14（e）に示す工程で、マイクロ波プラズマ中で柱状体25にプラズマエッチングを施して、電子放出部30を形成する。プラズマエッチングは、酸素100%のガス中で、反応室温度が室温～約200℃、反応室内の圧力が0.1～40Pa（特に、5Pa付近が好ましい）の条件下、或いは、 CF_4 （mol）/ O_2 （mol） \leq 約0.25の混合ガス中で、
15 、5Pa付近が好ましい）の条件下で行うことが好適である。また、プラズマエッチングは、マイクロ波プラズマ中ではなく、DCプラズマ、アークジェットプラズマ、火炎プラズマ等の他のプラズマ中に行ってもよい。尚、この実施形態では、単結晶ダイヤモンドからなる基板21を使用しているが、ヘテロエピタキシャルダイヤモンド基板や高配向膜基板を使用してもよい。

- 20 また、発光素子の特性は多少劣化するが、面方位がバラバラの多結晶ダイヤモンドによって基板を形成することも可能である。また、基板21は、（001）基板に限られず、（100）や（110）、（111）基板としてもよい。

- 上記技術に基づいて、発明者らは多孔質基材と柱状ダイヤモンドからなる
25 多孔質半導体の製造法を見い出した。図15を用いてこれを説明する。まず、導電性シリコン基板上にダイヤモンド単結晶膜を形成する。これを多孔質基材に適当な方法で接合する。フォトマスク形状を工夫して、遮光板を図15（a）の形状になるようにダイヤモンド膜表面に形成する。すなわち、円形のアルミニウム遮光板同士を細い線で結ぶような構造の遮光板を形成する
30 。これをエッチングすると、遮光板のないダイヤモンド部分はエッチングされて穴が形成されていき、さらには、基板のシリコンもエッチングされて、図15（b）に示すように最終的に柱状体が形成される。

この時、遮光板の細い線状部分下のダイヤモンドもエッチングされてしまうので、最終的には線状遮光板のみが残存し、この下部のダイヤモンドは消

減してしまう。図15(c)に示すように、エッチングの進行と共にダイヤモンドは先鋭形状化し先端部にはアルミニウム遮光板が残存する。この結果、図15(d)に示すように、柱状体は、シリコンからなる基台部とこの基台部の先端側に位置する先鋭部とから構成されるものとなる。またアルミニウム遮光板はそのまま上部電極となる。最初にシリコン基板に接合した多孔質基材がそのまま裏面電極となる。

このような構造体に電圧を印加することにより、エレクトロルミネッセンスにより紫外線発光が起こる。基本的にダイヤモンドのバンドギャップに相当する波長は227nm程度であるが、ダイヤモンドに不純物を添加することによりバンドギャップを大きくして発光を254nm付近にシフトさせることもできる。

多孔質半導体が254nmの紫外線を発光する場合には殺菌が効率よく行える。また、図16に示すように、ダイヤモンド膜形成時にpn接合を形成しておくことにより、柱状体の長さ方向にpn接合が形成されるため、電流注入型エレクトロルミネッセンスとして、高エネルギー効率での紫外線発光が可能になることも分かっている。p型ダイヤモンドを得るためにはBが、n型ダイヤモンドを得るためにはP又はS、又はこれらの両方同時のドーピングが添加元素として有効である。図16(b)～(d)の工程は、図15で説明したのと同様である。

20 (2) 柱状体がZnOである多孔質半導体の製造方法

配向性を持つZnOウィスカーを基板に直接コーティングすることができる。例えば、原料として亜鉛のアルコキシドである $Zn(C_5H_7O_2)_2$ を130℃程度で昇華させて、 N_2 ガスにより搬送し、これをスリット状のノズルから多孔体基材に垂直に噴射することにより、配向性を持ったZnOウィスカーが得られる。基板温度を550～600℃程度にすると、基材との密着力が向上する。この方法は大気圧でウィスカーが成長するため、多孔質半導体の低コストプロセスとして実用性が高い。

ダイヤモンドの場合と同様に、ZnOウィスカーの成長方向にpn接合を形成すると、高い発光効率が得られる。n型にするには原料ガス中にAlやGaを添加すればよいし、p型にするには、N、P、As等を添加すればよい。

尚、本発明では、柱状体はダイヤモンド、ZnOに限定されるものではなく、GaNやAlN、あるいはこれらの混晶でもよい。

5 多孔質半導体層を半導体粒子を堆積させて形成した多孔質半導体

本発明者らは、殺菌や有機物分解を極めて効率よく行うことに関して、本発明のさらに別の好ましい態様として、半導体粒子を堆積させて多孔質半導体を得ることが上記課題の解決に有効であることを見出した。すなわち、別

- 5 の好ましい態様としては、連通孔を有する多孔質基材と、エレクトロルミネッセンス、カソードルミネッセンス又はフォトルミネッセンスによる発光機能を有し、連通孔を有する多孔質半導体層とを備える多孔質半導体であって、上記多孔質半導体層が、発光機能を有する半導体粒子を上記多孔質基材表面に堆積させることによって形成されたものであることを特徴とする多孔質
- 10 半導体が提供される。

- 図22に本発明の多孔質半導体を用いたフィルターの概念構造を示す。本発明は多孔質基材と多孔質半導体層とからなる。流体中に浮遊する細菌、有機物を多孔質半導体からなる発光濾過フィルターにより濾過すると、多孔質半導体膜の細孔径よりも大きな細菌、有機物粒子が捕捉される。多孔質半導
- 15 体膜には電極が形成されており、これに電圧を印加することにより、エレクトロルミネッセンス現象によって発光が生じ、この光の照射により、捕捉された細菌、有機物粒子が殺菌及び分解される。この他に、レーザー光照射によるフォトルミネッセンス現象、電子線を照射するカソードルミネッセンス現象も利用できる。

- 20 多孔質半導体層は、基材の表面に形成してもよいし、基材の内部に形成してもよい。基材の導電性が大きい場合は、基材の裏側に裏面電極を形成すればよい。基材の導電性が小さい場合は、図22と異なり多孔質半導体層と多孔質基材の間に電極を形成してもよい。電極は材料そのものが多孔質であるか、あるいは、材質は緻密で形状が多孔質構造であってもよく、例えば、メッシュ状等にすることが考えられる。
- 25

- 図22において、粒子1は分解又は殺菌の対象となる小さな粒子、粒子2は分解又は殺菌の対象ではない比較的大きい粒子を意味する。図22(a)は、濾過／発光層（多孔質半導体層）の細孔径<粒子1の径<粒子2の径の関係の時の図で、全ての粒子は多孔質半導体層のフィルター機能により捕捉され、粒子1は紫外線により分解又は殺菌されるのである。この場合、基本的には全ての粒子がフィルター機能により物理的に捕捉されるが、例えば図23のように気体の浄化等のために使用した場合、紫外線照射機能がない場合は一旦フィルター表面に捕捉されても再び気体中に放出されてしまつて浄化効率が低下する。紫外線照射機能があることにより、フィルター表面、
- 30

あるいはその近傍に到達した粒子は全て分解、殺菌される。

一方、図 2 2 (b) は、粒子 2 の径 > 濾過 / 発光層の細孔径 > 粒子 1 の径、の関係の時の図を示す。大きな粒子 2 のみが多孔質半導体層のフィルター機能により捕捉され、小さな粒子 1 は濾過層及び多孔質基材中を透過するが、濾過層を透過中に紫外線により分解又は殺菌されるのである。この場合、濾過層の細孔径が図 2 2 (a) の場合よりも大きくてもよい。基本的には透過性能の高いフィルターとなる利点がある。

濾過フィルターにおける紫外線の波長と機能については、上述したとおりである。短波長なほど有機物分解に効果的であるが、300~400 nm 以上の紫外線でも多孔質半導体層に TiO_2 光触媒粒子をコーティングすることにより分解が可能になる。このような機能を発現するためには、上述のように対応する波長を発光する半導体材料を選択する必要がある。材料の選択に加えて、周知の各種不純物元素のドーピング及び不純物量制御により、目的とする波長を発光する多孔質半導体膜とすることができ、電気抵抗を制御することができる。また、多孔質半導体膜を層状構造にし、適当な不純物をドーピングして p n 接合を形成し、発光効率をより高くすることができる。

次にこのような多孔質半導体膜の製造方法を、Ga N を半導体材料として用いた場合を例として挙げて、図 2 4 に基づいて説明する。まず、Ga N 粉末をアルコール等の液体に分散して懸濁液を調製し、これを多孔質基材で濾過することにより、Ga N の多孔質堆積層（ケーキ層）を多孔質基材表面に形成する。この場合、Ga N 粉末の粒径よりも小さな平均細孔径を持つ多孔質基材を選ぶのは当然である。p n 接合構造を形成するためには、図 2 5 に示すように、n 型粉末のケーキ層を形成した後、続いて p 型粉末のケーキ層を形成すればよい。

p n 接合構造ではなく、Ga N 粉末を単に積層した場合は、電極を通じて交流を流すことにより発光させることができる。Ga N 粉末は大気中でも酸化されて表面には酸化膜が形成されているので、Ga N 粉末は酸化物絶縁層中に埋め込まれたようになっており、そのため交流電圧が印加されると、Ga N と酸化物層の界面での電荷のやりとり等を経て発光すると言われている。

また、Ga N 粉末表面に別工程を用いて絶縁層を形成してもよい。絶縁層の材料は SiO_2 でもいいし、 Ga_2O_3 等の Ga の酸化物でもよい。Ga の酸化物は、Ga N 粉末を大気中で加熱するだけで形成できるので簡易である。多孔質半導体層や半導体粒子表面だけではなく、多孔質基材に予め絶縁層

をコーティングしておくことも有効である。また、絶縁層は TiO_2 等の光触媒機能を持つ物質でもよい。この場合、半導体粒子から発生した紫外線が直接光触媒を励起することができるので大変効率がよい。光触媒層の厚さは $1\mu m$ 以下が好ましいが、光触媒粒子の粒径が小さくなればこの限りではない場合もある。これらの絶縁層のコーティングは、一般的なゾルゲル法や気相法で十分行うことができる。一方、pn接合構造が形成された場合は、直流電流を流すことで発光させることができる。

半導体粒子の平均粒径は $0.01\sim 5\mu m$ にすることが好ましい。 $5\mu m$ を超えるとケーキ層の機械的強度が小さくなり取り扱いが困難になると同時に、粉末中に多くの結晶欠陥が導入されて半導体のバンド端での発光強度が低下する。 $0.01\mu m$ より小さいとケーキ層の乾燥過程でケーキ層にクラックが入り膜が破壊されやすくなる。クラック発生防止には、懸濁液に微量のバインダー成分を添加するとよい。

さらには、半導体粒子の粒径が $0.01\mu m$ より小さくなると、粒子表面でのキャリア（電子や正孔）の捕獲が起こり、発光効率は一般的に低下するので好ましくない。これは、粒子表面のダングリングボンドと言われる不對電子対がキャリアをトラップ（捕獲）するためである。よって、粒径が $0.01\mu m$ より小さい粒子でも、粒子表面を別の物質で囲んでしまうと、ナノ粒子本来の量子サイズ効果が発現して、発光強度が高くなる。最も効果的なのは、複数のナノ粒子がある大きさのマトリックス粒子の中に分散されたコア／シェル構造にすることである。このようなシェルの材質としては、無機物及び有機物のどちらでもよいが、コアとなる半導体粒子よりもバンドギャップの大きい半導体又は絶縁体にすると、コアとなる粒子の中にキャリアが閉じ込められた量子閉じ込め現象が発現し、さらに高い発光効率を得られる。

多孔質半導体層の厚さは小さい方が好ましい。厚い場合には、発光させる場合の電圧を高くする必要がある。しかし、一方で多孔質半導体層が厚い場合は、半導体粒子表面の表面積が大きくなり、濾過フィルターとして用いたときの分解や殺菌の効率が上がるので好ましい面もある。

このようなケーキ層を形成しただけの段階では、GaN粉末同士は接触しているに過ぎないため、電極形成後に電圧を印加しても発光強度はそれほど高くない。発光強度を上げるためには、ケーキ層形成後の試料を通常のGaN膜のコーティング炉内に設置して、GaN粒子の隙間を適度に埋めるくらいの処理を行うのが好ましい。このような処理の方法としては、例えば以下

の方法がある。

炉内にケーキ層を形成した多孔質基材を設置し、基板を600℃程度に保持した状態にする。炉内の別の場所に設置した液体Gaを850℃程度に加熱した状態で、HClガスとキャリアガスであるH₂ガスを導入すること
5 により、GaCl₃ガスが発生する。これが基材上に搬送されて、別口から導入されたNH₃ガスと反応して、多孔体基材上に形成されたGaN粒子をネッキングさせてGaN多孔質膜が生成する。このような処理により、強固なGaNの骨格が形成されるため、注入した電流は大きなロスを伴うことなく発光に寄与することが可能となる。

- 10 多孔質半導体膜を担持する多孔体基材は、上記のセラミックス又は金属材料であることが望ましく、平均細孔径は同様に0.01～1000μmが好ましい。

6 絶縁層を備える多孔質半導体

- 15 本発明において十分な発光輝度を有するさらに好ましい態様として、絶縁層を備えるもの又は絶縁層中に半導体粒子が分散された多孔質半導体層を備えるものが提供できる。

- すなわち、連通孔を有する多孔質基材と、エレクトロルミネッセンス、カソードルミネッセンス又はフォトルミネッセンスによる発光機能を有し、連
20 通孔を有する多孔質半導体層とを備える多孔質半導体であって、上記多孔質基材の上面又は下面に電極が形成され、該多孔質基材上に多孔質絶縁層、多孔質半導体層、多孔質絶縁層が積層され、さらに上面に電極が形成され、上記多孔質半導体層は、該電極間に交流電圧を印加することによりエレクトロルミネッセンスによって紫外線発光し、バンドギャップが3.2eV以上であ
25 り、かつ発光中心であるGdがドーピングされていることを特徴とする多孔質半導体、又は、

- 連通孔を有する多孔質基材と、エレクトロルミネッセンス、カソードルミネッセンス又はフォトルミネッセンスによる発光機能を有し、連通孔を有する多孔質半導体層とを備える多孔質半導体であって、上記多孔質基材は上面
30 又は下面に電極が形成され、上記多孔質半導体層は絶縁層中に半導体粒子が分散されて形成され、該多孔質半導体層上に電極が形成され、多孔質半導体層は、該電極間に交流電圧を印加することによりエレクトロルミネッセンスによって紫外線発光し、上記半導体粒子はバンドギャップが3.2eV以上であって、かつ発光中心であるGdがドーピングされていることを特徴とする多孔

質半導体が提供される。

図 29 に本発明のこの態様に係る二重絶縁構造の概念を示す。図 29 において、1 は電極、2 は多孔質絶縁層、3 は多孔質半導体層、4 は多孔質基材である。多孔質基材が導電性を有する場合は、図 29 (b) に示すように裏面電極にすることも可能である。

図 30 に本発明に係る今一方の概念である粒子分散型構造を示す。図 30 において、1 は電極、2 は多孔質絶縁層、5 は半導体粒子、4 は多孔質基材、6 は多孔質発光層（多孔質半導体層）である。この場合、半導体粒子 5 表面は絶縁層 2 により覆われている構造となっているが、半導体粒子と絶縁層粒子が混合された構造でもよい。絶縁層に覆われた半導体粒子の層、又は半導体粒子と絶縁層粒子が混合された層は、全体として本発明の多孔質半導体層を形成する。

高輝度で紫外線を発光する半導体材料としては、 $ZnF_2:Gd$ 系が知られている。発明者らは、この半導体材料を多孔質化することで、 GaN や ZnO 等を多孔質化するよりも高輝度で発光する多孔質半導体を得られることを見出した。

特にこの態様では、 Gd がバンドギャップが 3.2 eV 以上の半導体中にドーピングされていることを特徴とする。電極間に印加された電圧により、半導体層にはホットエレクトロンと呼ばれる電子が注入され、これが電場により加速されて発光中心である Gd イオンを基底状態から励起する。励起された Gd イオンが基底状態へ遷移する時に、失うエネルギー分に相当する波長の光を放出する。 Gd の場合、放出される光の波長は約 311 nm の紫外線である。また 311 nm の紫外線は、ダイオキシンの分解に特に効果がある。

ここで、 Gd をドーピングする半導体のバンドギャップは 3.2 eV 以上にする。 3.2 eV より小さい場合には、 Gd から放射される 311 nm の紫外線は全て半導体中に吸収されてしまい、外に取り出すことはできなくなる。基本的には、発光中心である Gd と組み合わせる半導体のバンドギャップは 4.0 eV 以上であることが好ましい。この場合、半導体は 310 nm 以上の光を全て透過させるので、吸収はゼロになる。

このようなバンドギャップを持つ半導体の内、最も効果的な材料は ZnF_2 である。また、 $AlN-GaN$ 系の混晶において、 Al の組成割合を高くしたものも 4.0 eV 以上のバンドギャップにすることができる。もちろん、 AlN でも構わない。この他、ダイヤモンドはバンドギャップが 5.47 eV と大きいので好ましい。さらに MgS 等も候補材料の一つである。この

ような半導体材料を用いると、GaNやZnO等を用いるよりも遥かに強い紫外線を発生させることができる。

絶縁層は特に限定はされないが、 Ta_2O_5 、 TiO_2 、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 $BaTiO_3$ 、 $PbTiO_3$ 、 $PbZrO_3$ 、 $SrTiO_3$ 、 Si_3N_4 等の材料が用いられる。また、誘電体としての性質を持つ樹脂でもよい。絶縁材としては誘電率が高いほど半導体層に印加される電圧が高くなり好ましいが、一方で、その場合には半導体が絶縁破壊されやすくなるという欠点があり、相反する影響がある。このうち、 TiO_2 を始めとする紫外線により光触媒機能を発揮するものを特に選んで用いると、有機物や有害なガス成分等を分解させることができる。発光中心から放射された紫外線は TiO_2 を励起して、ラジカルや正孔を発生させ、これが有機物を分解する。とりわけ、半導体粒子の表面に均一に TiO_2 を被覆した構造にした場合は、半導体粒子から放射された紫外線の全てが TiO_2 を励起することになるため、光触媒機能の発揮には最も効率がよい。

絶縁層を TiO_2 にしない場合に光触媒機能材料を担持させるには、絶縁層のさらに表面に多孔質 TiO_2 層を形成するか、あるいは、多孔質基材の細孔壁に TiO_2 を被覆しておく等の方法がある。光触媒作用をより高効率で発現させるためには、 TiO_2 層の持つ表面積を大きくして、処理する気体や液体と接する表面積を大きくすることが重要である。そのため、多孔質 TiO_2 層を構成する TiO_2 粒子の粒径を小さくする、あるいは、粒子分散型構造で絶縁層に TiO_2 を用いる場合は、半導体粒子そのものを微粒化することが重要となる。

TiO_2 としては光触媒機能に優れたアナターゼ型が一般的であるが、アナターゼ型よりもややバンドギャップの小さいルチル型でもよい。また、 $Ti-O-N$ 系等の可視光で働く光触媒でもよい。この場合には、多孔質半導体層から放射される光は紫外線である必要がなく、可視光線で構わない。

半導体粒子を著しく微粒化した場合は、半導体材料のバンドギャップが広がり、量子サイズ効果が発現して、その材料が本来持つバンドギャップに相当する波長よりも、より短い波長（より大きなエネルギー）での発光が起こる場合がある。また、この場合には発光させるためのしきい値電圧が低下して、消費電力が低下することが期待できたり、あるいはより高い輝度での発光を伴う場合がある。したがって、半導体粒子の微粒化は製品の性能向上に有効である。特に、前述したコア／シェル型の構造を持つ粒子が好ましい。

電極としては、それ自体が多孔質であるか、又は電極構造が多孔体構造を

持つ物を使用する。多孔体構造とは、例えばメッシュ状であったり、渦巻き型であったりする。電極にインジウムスズ系透明導電膜（ITO膜）を用いれば、発光層から放射された紫外線は、ロスなく外部へ取り出すことができるので、絶縁層の外側に光触媒層を設ける場合には有効である。

- 5 本発明に係る多孔質半導体は、様々な方法で作製できる。例えば、半導体や絶縁層を構成する粉末を多孔質基材で濾過してケーキ層と呼ぶ多孔質層を形成する方法、緻密な半導体膜を電気化学的に陽極酸化等によって細孔を形成する方法、半導体ウィスカーを用いる方法等である。

- 10 発光層を構成する半導体、例えば、 $ZnF_2:Gd$ は、 ZnF_2 粉末と GaF_3 粉末を所定の組成で混合後、不活性ガス中で焼成する等して得られる。 GdF_3 の代わりに $GdCl_3$ 、 GaO_2 等を用いてもよい。 $AlN:Gd$ の場合も同様である。この他、ダイヤモンドにイオン注入を施して Gd をドーピングする方法もある。

- 15 7 窒化ケイ素多孔体で構成される多孔質半導体

- 本発明者らは、好ましい別の態様として、窒化ケイ素（ Si_3N_4 ）多孔体をベース材料とする可視光線又は紫外線を発光する多孔体を発明し、これを多孔質半導体層として用いる多孔質半導体を完成した。すなわち、連通孔を有する多孔質基材と、エレクトロルミネッセンス、カソードルミネッセンス又はフォトルミネッセンスによる発光機能を有し、連通孔を有する多孔質半導体層とを備える多孔質半導体であって、上記多孔質半導体層が、平均アスペクト比が3以上の柱状 Si_3N_4 粒子と少なくとも1種の希土類元素を含む酸化物系結合相からなる窒化ケイ素多孔体であり、可視光線又は紫外線を発光することを特徴とする多孔質半導体である。

- 25 上記構成とすることにより、本発明の Si_3N_4 多孔体は、以下のような特徴を持つ。すなわち、

◎ 細孔制御が容易

本発明の多孔体の細孔径は、 Si_3N_4 多孔体の構造自体で決まるため細孔径制御が容易である。

- 30 ◎ 高強度

強度は Si_3N_4 多孔体で決まるため構造体としての強度が高い。

◎ 透過性能が高い

フィルターとして使用した場合の透過性能は Si_3N_4 多孔体の細孔形状と細孔径で決まるため、透過性能が高い。

◎ 耐熱衝撃性が低い

高強度であり、かつ Si_3N_4 多孔体の熱膨張係数も小さいので耐熱衝撃性も高い。

本発明では、柱状 Si_3N_4 粒子を焼結し、多孔体を作製する際に、焼結助
5 剤として多くの希土類元素の内Gdを用いることによって、酸化物系結合相
自体が波長が400nm以下の紫外線発光機能を持つことを見出した。上記
焼結過程で形成される SiO_2 -希土類酸化物系液相中には Si_3N_4 が溶解
、再析出するが、SiとNの一部は液相中に残存するために、多孔質構造が
形成された後の結合相には、 Si-O-N -希土類元素系の化合物が生成す
10 る。例えば、 Y_2O_3 助剤系では、 YSiO_2N 、 YNSiO_2 、 $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$
、 $\text{Y}_2\text{Si}_3\text{N}_4\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_{4.67}(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ 、 $\text{Y}_8\text{Si}_4\text{N}_4\text{O}_{14}$ 等が生成さ
れる。これらの一部はアモルファスであり、一部は結晶化している。

これらの酸化物または酸窒化物はバンドギャップが大きく、紫外線発光の
ための母体材料としてのポテンシャルを持つ。これらの母体材料にGdが添
15 加された材料に例えば、励起光源として波長が300nm以下の紫外線や電
子線等が照射されると、これらの励起光線が持つエネルギーにより、Gdイ
オン中の電子が直接または間接的に基底状態から励起状態に励起され、再び
基底状態に遷移する際に、エネルギーを光として放出する。一般的には、G
dイオンからの発光波長は約311nmである。

20 Si_3N_4 多孔体は以下のようにして作製できる。

Si_3N_4 粉末と焼結助剤としての希土類元素の酸化物を所定の組成で混合
後、成形し、不活性ガス中で焼成する。希土類元素とはSc、Y、及び原子
番号57～71の元素をいう。例えば、 Gd_2O_3 を助剤として用いた場合、
焼成温度において Gd_2O_3 と原料 Si_3N_4 の表面に存在する SiO_2 が液相
25 を形成し、この中に Si_3N_4 の一部が溶解し、再析出する際に柱状に成長し
た Si_3N_4 粒子が生成して多孔質構造が創製される。液相成分は冷却過程で
固化して結合相として Si_3N_4 粒子の表面または、 Si_3N_4 粒子同士の粒
界に存在する。結合相は Si-O-N-Gd 系の酸化物または酸窒化物であ
り、 GdSiO_2N 、 GdNSiO_2 、 $\text{Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Gd}_2\text{Si}_3\text{N}_4\text{O}_3$ 、
30 $\text{Gd}_{4.67}(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ 、 $\text{Gd}_8\text{Si}_4\text{N}_4\text{O}_{14}$ 等の可能性があり、これら
はアモルファスまたは結晶質である。発光は、これらの母材となる化合物中
に存在する発光中心であるGdイオンの4f軌道や5d軌道の基底状態と励
起状態とのエネルギー遷移により生じる。Gdを添加する場合は比較的安価
なYを同時に添加してもよい(Gd_2O_3 - Y_2O_3 助剤とする)。この場合

は、紫外線の発光強度はやや低下する。

上記 Si_3N_4 多孔体の Si_3N_4 粒子表面には、光触媒機能を持つ粒子又は膜を被覆してもよい。この構造の場合、 Si_3N_4 粒子の表面又は Si_3N_4 粒子同士の界面に存在する蛍光体相から放射された可視光線又は紫外線は、
5 直接光触媒に照射されるため、光触媒機能を極めて効率よく発揮させることができる。

光触媒としては、一般には紫外線で機能を発揮する TiO_2 系材料が主であるが、近年では可視光線でも機能を発揮する光触媒が開発されている。Gd 以外の希土類元素の添加では、一般には Eu は赤色 (Eu^{3+}) 又は青色 (Eu^{2+})、Tb や Er は緑色、Tm は青色、というように可視光線も発光させることができるので、これらの元素が含まれている場合は、可視光線で機能する光触媒を用いればよい。但し、可視光線で機能を発揮する光触媒は、
10 紫外線で機能を発揮する光触媒よりは光触媒機能は低い。また、可視光線が放射される場合は、 Si_3N_4 多孔体自体が各種ディスプレイ用蛍光材料として使用できる。
15

また、光触媒機能としては、有機物の分解や細菌の殺菌等の目的以外に、光触媒による超親水性付与効果も発揮できる。例えば、水を主成分とする廃液を Si_3N_4 多孔体フィルターで濾過する場合、フィルター内部を通過するときの抵抗が小さくなるために、より優れた透過性能を持つフィルターと
20 することができる。

また、各 Si_3N_4 粒子の表面ではなく、 Si_3N_4 多孔体の表面に光触媒機能を有する粒子の堆積層又は膜が形成されていてもよい。この場合は、発光層である Si_3N_4 多孔体と光触媒層が分離した構造となるため、放射された可視光線又は紫外線が光触媒に照射される程度は、各 Si_3N_4 粒子表面が
25 光触媒で被覆されている場合と比較すると低くなる。そのため、光触媒機能は相対的には低下することになるが、この構造でも構わない。

本発明の最も好ましい態様としては Gd 添加で紫外線を発生させることにある。Gd 添加の場合は、311 nm の紫外線が最も強く放射されるが、波長は母材種の種類、結晶性等により長波長側へシフトする場合もある。一般
30 には、母材半導体材料の結晶性が高いほど 311 nm 付近にピークを持つ発光のスペクトルがシャープで高発光強度になる。

作製した Si_3N_4 多孔体の柱状粒子の平均アスペクト比は 3 以上が好ましい。3 未満では多孔体の JIS 3 点曲げ強度が 100 MPa 未満となり、耐熱衝撃性が低下すると共に、焼結時に緻密化してしまい気孔率が 30% 未満

となり透過性能が低下する。アスペクト比は基本的には助剤である希土類酸化物と原料 Si_3N_4 粉末表面の SiO_2 量の比、粉末混合時にバインダーとして用いる炭素を含む成分の量、及び焼結温度等により制御できる。焼結温度は、液相が出現する温度で決まる。例えば、 Y_2O_3 助剤系では、 SiO_2 - Y_2O_3 系の液相出現温度は約 1750°C であるので、この温度以上にする
5 ことで柱状 Si_3N_4 粒子の生成量が増加する。

焼結助剤量が多いほど、 Si_3N_4 粒子の表面に存在する結合相量が増加して、発光強度は増大するので好ましいが、多すぎる場合は柱状 Si_3N_4 粒子が生成しなくなる。焼結助剤の適量は Si_3N_4 粉末に対して、 $4\sim 15\text{wt}\%$ 程度である。これより少ない場合も柱状 Si_3N_4 粒子が生成しにくくなる
10 。

希土類酸化物に富む組成や高い焼結温度ではアスペクト比は大きくなる傾向がある。炭素成分が多いと、 Si_3N_4 表面の SiO_2 が炭素により還元されるので、結果として希土類酸化物に富む組成となり高アスペクト比となる
15 。原料としては通常 α 型 Si_3N_4 粉末を用いるが β 型でも構わない。 α 型の方が液相に溶解しやすいので柱状粒子は成長して高アスペクト比になりやすい。

原料粉末の粒径が大きいほど柱状粒子は粗大化して細孔径が大きくなる。細孔径分布がシャープな多孔体とするにはサブミクロンサイズで粒径分布の
20 小さい α 型 Si_3N_4 粉末を用いるのが好ましい。このとき生成する Si_3N_4 多孔体の平均細孔径は $0.1\sim 5\mu\text{m}$ 程度が好ましい。さらに粒径を大きくするためには助剤に Fe 等の粒成長を促進する元素を微量添加させてもよい。

本発明の Si_3N_4 多孔体は、交流電圧印加等により紫外線発光する機能を持つので、光触媒と組み合わせたフィルターとして用いると透過性能が高く
25 処理能力に優れ、高強度・高耐熱衝撃性で信頼性が高く、かつ有機物の分解や殺菌が同時に行える新しい機能を持ったセラミックスフィルターとなる。特に、排水等の水系液体を濾過する際は超親水性が発現するため、さらに透過性能が高くなる。

30 また、本発明の窒化ケイ素多孔体は、希土類元素として例えば、 Nd や Tm を用いても紫外線を発生させることができるし、 Y 、 Eu 、 Tb を用いることにより可視光線を発生させることもできる。この場合は軽量で高強度の信頼性の高い蛍光体として利用できる。また、 Si_3N_4 に Al や酸素が含まれた SiAlON （サイアロン）を多孔体にしても構わない。

図面の簡単な説明

図 1 は、本発明の濾過フィルターの構造及び作用を示す模式図である。

図 2 は、本発明の濾過フィルターを化学輸送法によって得るための装置の概略図である。

図 3 は、本発明の濾過フィルターを C V D 法によって得るための装置の概略図である。

図 4 は、本発明の濾過フィルターを昇華法によって得るための装置の概略図である。

図 5 は、本発明の濾過フィルターを通電加熱法によって得るためのプロセスの概略図である。

図 6 は、本発明の濾過フィルターに電極を取り付けた時の構造及びその作用を示す模式図である。

図 7 は、 p n 接合構造を有する本発明の濾過フィルターの構造を示す模式図である。

図 8 は、実施例 1 で得られた多孔質半導体の発光スペクトルである。

図 9 は、評価試験に用いた装置の概略図である。

図 1 0 は、実施例 2 で得られた多孔質半導体の発光スペクトルである。

図 1 1 は、実施例 3 で G a N の多孔質半導体を製造するのに用いた装置の概略図である。

図 1 2 は、実施例 3 で得られた G a N の多孔質半導体の発光スペクトルである。

図 1 3 は、本発明の多孔質半導体の概念構造の一例を示す図である。

図 1 4 は、ダイヤモンドの柱状体を作製するプロセスを示す工程図である。

図 1 5 は、柱状体がダイヤモンドである多孔質半導体を製造するプロセスを示す工程図である。

図 1 6 は、柱状体が p n 結合が形成されているダイヤモンドである多孔質半導体を製造するプロセスを示す工程図である。

図 1 7 は、実施例 4 で作製した多孔質半導体の構成を示す図である。

図 1 8 は、本発明の多孔質半導体の使用形態を示す図である。

図 1 9 は、実施例 4 で作製した多孔質半導体の発光スペクトルである。

図 2 0 は、実施例 5 の多孔質半導体の製造装置の概略図である。

図 2 1 は、実施例 5 で作製した試料 7 と試料 8 の発光スペクトルである。

図 2 2 は、本発明の多孔質半導体の構造の概略及び使用形態を示す図である。

図 2 3 は、本発明の多孔質半導体を用いて流体を処理する場合の使用形態を示す図である。

5 図 2 4 は、G a N を半導体材料として用いて多孔質半導体層を製造する場合の製造工程を示す図である。

図 2 5 は、G a N を半導体材料として用いて p n 接合を有する多孔質半導体層を製造する場合の製造工程を示す図である。

図 2 6 は、実施例 6 で作製した多孔質半導体の発光スペクトルである。

10 図 2 7 は、実施例 7 で作製した p n 接合を有する多孔質半導体の発光スペクトルである。

図 2 8 は、実施例 8 で作製した多孔質半導体の発光スペクトルである。

図 2 9 は、本発明の多孔質半導体の構造の概略を示す図である。

図 3 0 は、本発明の他の多孔質半導体の構造の概略を示す図である。

15 図 3 1 は、実施例 1 3 の N o. 3 6、3 8、4 1 の S i ₃ N ₄ 多孔体の発光スペクトルである。

図 3 2 は、実施例 1 4 で製造したモノリス形状の濾過フィルターの概略構成図である。

20 発明を実施するための最良の形態

以下では実施例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

実施例 1

25 基材として、直径 2 5 mm、厚さ 1 mm の S U S 3 1 6 製多孔体にスパッタ法により A u を 5 0 Å コーティングしたものを用いた。基材の気孔率は 5 0 %、細孔径は 1 0 μ m であった。平均粒径 1 μ m の Z n O 粉末と黒鉛粉末との混合粉末をアルミナボートに載せ、これと基材を大気圧の A r 気流中、温度 9 2 5 ° C に保持した管状炉に挿入して 3 0 分加熱した。原料粉末は炉心管の中心に設置し、基材は中心よりやや低い温度域に保持された下流側に設置した。

加熱後の基材表面にはウィスカーが生成していた。X 線回折の結果、ウィスカーは Z n O であることが分かった。得られた試料から、次の試料 1、試料 2 を作製した。

[試料 1] : 試料のウィスカーの表面及び基材面に電極を形成した。

〔試料 2〕：チタンのアルコキシド試薬であるチタンイソプロポキシド $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ をエタノールに溶解させて溶液を調製した。この溶液を試料の ZnO ウィスカー表面に噴霧した後、大気中、温度 500°C で 1 時間加熱して ZnO 表面に TiO_2 をコーティングした。次いで、ウィスカーの表面及び基材面に電極を形成した。

上記試料 1、2 について次の評価を行った。

①発光特性の評価

試料 1 に通電して発光波長と強度を測定した。その結果を図 8 に示す。図に示されるように、 ZnO のバンド端波長に相当する 370 nm の波長の発光のみが確認された。

②濾過特性の評価

図 9 (a) に示すように、 SUS ホルダー内に試料 2 を装填した。一方、平均粒径 $5\text{ }\mu\text{m}$ のディーゼルパーティキュレート (DP) を容積 10 リットルの図 9 (b) に示すタンク中に噴霧し、濃度 100 ppm のガスとした。図 9 (b) に示すように、タンクには試料の装填された (a) の SUS ホルダーを連結した。試料 2 に電圧を印加しながら、試料 2 のウィスカー側からガスを供給して 2 hr 循環濾過した。 2 hr 後のタンク中の DP 濃度を測定した結果、ゼロであった。また、 ZnO 表面にも DP はほとんど存在していなかった。一方、電圧を印加しないで循環濾過した場合は、 2 hr 後の DP の濃度は 30 ppm とゼロにはならず、 ZnO 表面には多量の DP が存在していた。

以上の結果から、電圧が印加された場合は、波長 370 nm の紫外線が発生し、 TiO_2 光触媒がこの紫外線を吸収して、光触媒作用により DP を分解したことが分かる。電圧を印加しなかった場合に濃度が 30 ppm まで低下したのは、 ZnO ウィスカー層で DP の一部が捕集されたためと考えられる。

実施例 2

基材として、直径 25 mm 、厚さ 1 mm の SiC 多孔体を用いた。気孔率は 50% 、細孔径は $10\text{ }\mu\text{m}$ であった。図 4 に示すように、ルツボ内に装填した AlN 粉末 (純度 99.99% 、不純物として $0.01\%\text{ Mg}$) と SiC 多孔体基材を超高温炉に設置した。炉内を真空近くまで減圧した後、原料部を $2000\sim 2200^\circ\text{C}$ に、基材部を 1900°C に昇温した。続いて N_2 ガスを導入し、炉内圧力を 40 kPa に保持した。その後 2 hr 保持してか

ら室温まで冷却した。

加熱後の基材表面にはウィスカーが生成していた。X線回折の結果、ウィスカーはAlNであることが分かった。原料部の温度を2200℃として得られた試料のウィスカーの表面及び基材面に電極を形成したものを〔試料3〕とし、原料部の温度を2000℃として得られた試料に電極を形成したものを〔試料4〕として、この試料3、4について次の評価を行った。

①発光特性の評価

試料3、4に通電して発光波長と強度を測定した。その結果を図10に示す。

10 試料3からは、AlNのバンド端波長200nmに近い、254nmの波長の発光のみが確認され、極めて高い結晶性を持つAlNウィスカーであることが確認できた。試料4からは、254nm以外に、470nm付近にも発光が見られたことから、結晶性は若干悪く、結晶の欠陥に起因すると考えられる深い準位からの発光も起こっていると考えられる。

15 ②濾過特性の評価

大腸菌（平均サイズは0.5μm）を図9（b）に示す容積10リットルのタンク中に噴霧し、濃度100ppmのガスとした。図9（b）に示すように、タンクには試料の装填された（a）のSUSホルダーを連結した。試料3、4に電圧を印加しながら、試料のウィスカー側からガスを供給して5hr循環濾過した。5hr後のタンク中の大腸菌濃度を測定した結果、試料3はゼロであったが、試料4は5ppmであった。また、試料3、4のAlNウィスカー層表面には死滅した大腸菌が多数存在していた。このように、254nmの発光強度が高いほど、殺菌効果は高いことが分かる。

一方、電圧を印加しないで循環濾過した場合は、大腸菌濃度は50ppmと大きく減少しておらず、試料4のAlN表面には、多量の生きた大腸菌が存在していた。以上の結果から、循環濾過によりガス中の大腸菌がAlNウィスカー層に捕集されるが、電圧を印加しなかった場合は、濃度が50ppmまで低下するものの、AlNウィスカー層表面には生きた大腸菌が残存してしまうことが分かる。電圧が印加された場合は、波長254nmの紫外線が発生し、大腸菌のDNAを直接破壊して死滅させたと考えられる。

実施例3

基材として、直径25mm、厚さ1mmのSUS316多孔体を用いた。気孔率は40%、細孔径は3μmであった。図11に示すように、平均粒径

1 μm の Ga_2O_3 粉末と黒鉛粉末の混合粉末をアルミナポートに載せ、これと基材を $\text{NH}_3-\text{N}_2-\text{H}_2$ 気流中、温度 900°C に保持した管状炉に挿入して1hr加熱した。原料粉末は炉心管の中心に設置し、基材は中心より低い 650°C に保持された下流側に設置した。加熱後の基材表面には、ウィスカーが生成していた。X線回折の結果、ウィスカーは GaN であることが分かった。

得られた試料から、次の試料5、試料6を作製した。

〔試料5〕：試料のウィスカーの表面及び基材面に電極を形成した。

〔試料6〕：チタンのアルコキシド試薬であるチタンイソプロポキシド $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ をエタノールに溶解させて溶液を調製した。この溶液を試料の GaN ウィスカー表面に噴霧した後、大気中、温度 500°C で1時間加熱して GaN 表面に TiO_2 をコーティングした。次いで、ウィスカーの表面及び基材面に電極を形成した。

上記試料5、6について次の評価を行った。

15 ①発光特性の評価

試料5に通電して発光波長と強度を測定した。その結果を図12に示す。図に示されるように、 GaN のバンド端波長にほぼ相当する 367nm の波長の発光のみが確認された。

②濾過特性の評価

20 NO_x ガスを図9(b)に示される容積10リットルのタンク中に噴霧し、濃度 100ppm のガスとした。一方、試料4を図9(a)に示すようにSUSホルダー中に装填した。図9(b)に示すように、タンクには試料の装填された(a)のSUSホルダーを連結した。電圧を印加しながら、試料のウィスカー側からガスを供給して2hr循環濾過した。2hr後のタンク中の NO_x 濃度を測定した結果、ゼロであった。一方、電圧を印加しないで循環濾過した場合は、2hr後の NO_x 濃度は 100ppm と変わらなかった。

30 以上の結果から、電圧が印加された場合は、波長 367nm の紫外線が発生し、 TiO_2 光触媒がこの紫外線を吸収して、光触媒作用によりDPを分解したことが分かる。

実施例4

本実施例は、柱状体で構成された多孔質半導体層に対応するもので、柱状体としてダイヤモンドを用いた例である。

まず、予め気孔率50%、平均細孔径0.2 μm の多孔質ステンレス基材を接合しておいた厚さ8 μm のSi基板を用意し、その(100)面上に単結晶ダイヤモンドを成長させた。ドーピング元素はP又はBとした。この(100)基板上に、フォトリソグラフィ技術によって直径3 μm のAlの微細な円形とこれらを結ぶ、線幅0.5 μm の細い線状のマスクを二次元状に形成した。円のピッチは5 μm とした。なお、ダイヤモンド膜はSi上では厚さ2 μm のn型が形成され、さらにその上に厚さ2 μm のp型の層が形成された構造であった。

次に、 CF_4 (mol) / O_2 (mol) = 0.002組成のガス中で、5.3 Pa、220 Wの条件下で基板に反応性イオンエッチングを4時間施し、直径が3 μm 、高さが12 μm の円柱状の柱状体を形成した。

柱状体を形成した後、 CO_2 (mol) / H_2 (mol) = 0.005の組成のガス中で、基板温度約1045°C、圧力13.3 kPa、マイクロ波パワー440 Wの条件下で、柱状体にプラズマエッチングを5時間施した。その結果、図17に示すようなダイヤモンドの面方位に形状が依存した部分とこれよりも先端側に位置する尖鋭部とを有する柱状体が林立した構造の多孔質半導体が得られた。ダイヤモンド柱状体の直径は3 μm 、高さは12 μm 、ピッチは5 μm 、尖鋭部頂点は直径0.5 μm であった。ダイヤモンド柱状体の表面には、メッシュ状のアルミニウム電極が残存していた。

上記のようにして作製した多孔質半導体を用いて下記評価を行った。

①電圧を印加して、発光波長と強度を測定した。結果を図19に示す。254 nmに発光中心を持つスペクトルが得られた。

②大腸菌(平均サイズは0.5 μm)を容積10リットルの空気ボンベ中に噴霧し、濃度100 ppmのガスとし、電圧を印加しながら、多孔質半導体の柱状体側からガスを供給して5 hr循環濾過した。5 hr後のタンク中の大腸菌濃度を測定した。比較のため、電圧を印加しないで同じく濾過を行った。

結果として、電圧を印加した場合は大腸菌濃度はゼロであった。多孔質基材表面には死滅した大腸菌が多数存在していた。一方、電圧を印加しない場合は、大腸菌は50 ppmと大きく減少しておらず、多孔質基材表面には、多量の生きた大腸菌が存在していた。

以上の結果から、循環濾過によりガス中の大腸菌が多孔質基材表面に捕集されるが、電圧を印加しなかった場合は、タンク中の濃度が50 ppmまで低下するものの、多孔質基材表面には生きた大腸菌が残存してしまうことが

分かった。電圧が印加された場合は、波長 254 nm の紫外線が発生し、大腸菌の DNA を直接破壊して死滅させたと考えられる。

実施例 5

- 5 本実施例は、多孔質半導体層が ZnO の柱状体の場合に対応するものである。

基材として、直径 25 mm、厚さ 0.5 mm の SiC 多孔体を用いた。基材の気孔率は 50%、平均細孔径は 0.2 μm であった。図 20 に示すように、主原料である Zn(C₅H₇O₂)₂ を気化器に装填し、130℃ に加熱
10 して昇華させ、Ar ガスにより搬送し、これをスリット状のノズルからヒーター付きの加熱台上で 600℃ に保持された多孔体基材に対して垂直に 35 分間噴射した。ノズルは 5 mm/min の速度でスキャンした。

一方、第 2 番目の気化器には原料 2 として Al(OC₂H₅)₃ を装填し、温度 210℃ で気化させ、第 3 番目の気化器には原料 3 として PO(OC₂H₅)₃ を装填し、120℃ で気化させた。噴射において、最初の 15 分は Al(OC₂H₅)₃ 成分を微量添加し、その後の 5 分は添加元素なし、さらに
15 その後の 15 分は PO(OC₂H₅)₃ 成分を微量添加して、ZnO ウィスカーを基材と垂直に成長させ、試料 7 とした。比較として、添加元素なしのウィスカーも同様に成長させ、試料 8 とした。結果として、基材と垂直に、直
20 径 0.5 μm、長さ 10 μm のウィスカーが 10 μm の間隔で成長していた。X 線回折の結果、ウィスカーは基材面に c 軸成長した ZnO であった。

上記のようにして作製した ZnO ウィスカー膜表面に、直径 25 mm、厚さ 1 μm のメッシュ状 Au 箔（平均細孔径 5 μm の貫通孔が空いた多孔体、気孔率 50%）を設置し、真空中、温度 1100℃ で加熱して、接着させた
25 。これを用いて下記評価を行った。

評価：電圧 5 V を印加して、発光波長と強度を測定した。

図 21 に、(a) 試料 8、(b) 試料 7 の発光強度の相対比較を示す。試料 7 及び試料 8 とも、約 370 nm に発光中心を持つスペクトルが得られたが、試料 7（図 21 (b)）では試料 8（図 21 (a)）より高い発光強度
30 が得られた。この理由は、試料 7 には p-i-n 接合が形成されているため、高いエネルギー変換効率で発光したと考えられる。

実施例 6

以下のようにして実施例 6 の多孔質半導体を作製し、得られたデバイスに

について評価を行った。ここでは、半導体粒子を堆積させることで多孔質半導体層を形成した。

<デバイスの作製>

(1) 工程 1

- 5 多孔質基材として、直径 2.5 mm、厚さ 1 mm の SiC 多孔体を用いた。気孔率は 50 %、平均細孔径は 2 μ m であった。

(2) 工程 2

- 平均粒径が 3 μ m の純度 99.999 % の GaN 粉末をサファイヤルツボに入れ、温度 950 °C、真空中（真空度は 10^{-4} Pa）で 0 又は 2 hr 熱処理した。熱処理した GaN 粉末をチタンのイソプロポキシド、Ti (OC₂H₅)₄ の 10 % エタノール溶液に分散させ、その後懸濁液から粉末のみを回収、乾燥させた。その後、大気中、500 °C で 1 hr 熱処理して、GaN 粉末表面に多孔質 TiO₂ 膜を 0.8 μ m コーティングした。TiO₂ をコーティングした所定量の GaN 粉末とこれに対して 2 wt % のメチルセルロースを、有機バインダーとしてエタノール中に分散させて濃度 300 ppm の懸濁液とした。
- 10
- 15

(3) 工程 3

- 工程 2 の懸濁液を工程 1 の多孔質基材で濾過して多孔質 GaN 層を 2 μ m コーティングした。濾過条件は、濾過前後の差圧を 0.1 MPa とした。その後、室温で乾燥させ、さらに大気中、温度 450 °C で熱処理した。
- 20

(4) 工程 4

多孔質基材裏面と GaN 層表面にメッシュ状 Au をスパッタリング法でコーティングして電極とした。

<デバイス評価>

- 25 (1) エレクトロルミネッセンス性の評価

- 作製したデバイスに電流注入してエレクトロルミネッセンス測定を行った。電流注入は、電圧 80 V の交流を印加して行った。図 26 に測定結果として得られたスペクトルを示す。図 26 (a) は工程 2 で熱処理しない場合であり発光強度がブロードなスペクトルとなったが、図 26 (b) の熱処理をした場合は、GaN のバンド端発光のみが見られた。この理由は、熱処理により結晶性が向上したためと考えられる。
- 30

(2) 有害物除去性能の評価

図 23 に示す装置を用いて、NO₂ ガスを容積 10 リットルの空気ボンベ中に噴霧し、濃度 50 ppm のガスとした。電圧を印加しながら、あるいは

印加なしで、試料の半導体層側からガスを供給して2 h r 循環濾過した。2 h r 後のタンク中の NO_2 濃度を測定した。

- 熱処理しない試料の場合には、2 h r 後の NO_2 濃度は25 p p mとなった。熱処理した試料の場合には、 NO_2 濃度はほぼゼロで完全に分解されていた。これは、多孔質半導体層を NO_2 ガスが透過する際、紫外線で励起された光触媒により分解されたためである。熱処理するとバンド端での発光強度が高いため、 NO_2 ガスはほぼ完全に分解されと考えられる。一方、電圧を印加しないで循環濾過した場合は、2 h r 後の NO_2 濃度は50 p p mと変わらなかった。

10

実施例 7

以下のようにして実施例 7 の多孔質半導体を作製し、得られたデバイスについて評価を行った。ここでは、半導体粒子を堆積させることで多孔質半導体層を形成した。

- 15 <デバイスの作製>

(1) 工程 1

多孔質基材として、直径25 mm、厚さ1 mmのSiC多孔体を用いた。気孔率は50%、平均細孔径は2 μ mであった。

(2) 工程 2

- 20 平均粒径が3 μ mのn型Ga_{0.4}N_{0.6}粉末をサファイヤルツボに入れ、温度900℃、真空中（真空度は 10^{-4} Pa）で2 h r 熱処理した。所定量Ga_{0.4}N_{0.6}粉末と、これに対して2 wt %のメチルセルロースを、有機バインダーとしてエタノール中に分散させて濃度300 p p mの懸濁液Aとした。次に、平均粒径が3 μ mのp型Ga_{0.4}N_{0.6}粉末をサファイヤルツボに入れ、温度900℃、
25 真空中（真空度は 10^{-4} Pa）で2 h r 熱処理した。所定量のGa_{0.4}N_{0.6}粉末とこれに対して2 wt %のメチルセルロースを、有機バインダーとしてエタノール中に分散させて、濃度300 p p mの懸濁液Bとした。

(3) 工程 3

- 30 工程2の懸濁液Aを工程1の多孔質基材で濾過してn型多孔質Ga_{0.4}N_{0.6}層を1 μ mコーティングした。濾過条件は、濾過前後の差圧を0.1 MPaとした。続いて、工程2の懸濁液Bを濾過してp型多孔質Ga_{0.4}N_{0.6}層を1 μ mコーティングした。濾過条件は、共に、濾過前後の差圧が0.1 MPaとした。

(4) 工程 4

チタンのアルコキシド試薬であるチタンイソプロポキシドTi(OC₂H₅)₄

)₄をエタノールに溶解させて溶液を調製した。工程3の試料をこの溶液に浸した後、大気中、温度500℃で1時間加熱してGaN粉末表面にTiO₂をコーティングした。

(5) 工程5

- 5 多孔質基材裏面とGaN層表面にメッシュ状Auをスパッタリング法でコーティングして電極とした。

<デバイス評価>

(1) エレクトロルミネッセンス性の評価

- 作製したデバイスに電流注入してエレクトロルミネッセンス測定を行った
10 。電流注入は、電圧20Vの直流を印加して行った。図27に測定結果の発光スペクトルを示す。図27中には、実施例6の2hr熱処理後の結果を併せて示した。GaNのバンド端発光のみが見られたのは実施例6と同じであったが、発光強度は大きく向上した。この理由は、pn接合が導入されたためと考えられる。

- 15 (2) 有害物除去性能の評価

図23に示す装置を用いて、SO₂ガスを容積10リットルの空気ボンベ中に噴霧し、濃度500ppmのガスとした。電圧を印加しながら、あるいは印加なしで、試料の半導体層側からガスを供給して2hr循環濾過した。2hr後のタンク中のSO₂濃度を測定した。実施例6の2hr熱処理した
20 試料についても同様に測定した。

- 2hr後のSO₂濃度はゼロとなり完全に分解されていた。これは、多孔質半導体層をSO₂ガスが透過する際、紫外線で励起された光触媒により分解されたためである。実施例6の試料では、SO₂濃度は320ppmまで低下した。この理由は、実施例7のものはpn接合により高輝度発光したため、より分解効率が高まったものと考えられる。一方、電圧を印加しないで循環濾過した場合は、2hr後のSO₂濃度は500ppmと変わらなかった。
25

実施例8

- 30 以下のようにして実施例8の多孔質半導体発光デバイスを作製し、得られたデバイスについて評価を行った。ここでは、半導体粒子を堆積させることで多孔質半導体層を形成した。

<デバイスの作製>

(1) 工程1

多孔質基材として、直径25mm、厚さ1mmの Si_3N_4 多孔体を用いた。気孔率は50%、平均細孔径は1 μm であった。多孔質基材の片側表面にメッシュ状のAu電極を0.5 μm 形成した。

(2) 工程2

- 5 平均粒径が1.5 μm のn型AlN粉末をサファイヤルツボに入れ、温度880℃、真空中（真空度は 10^{-4}Pa ）で2hr熱処理した。所定量のAlN粉末とこれに対して2wt%のメチルセルロースを、有機バインダーとしてエタノール中に分散させて濃度300ppmの懸濁液Aとした。次に、平均粒径が1.4 μm のp型AlN粉末をサファイヤルツボに入れ、温度880℃、真空中（真空度は 10^{-4}Pa ）で2hr熱処理した。所定量のAlN粉末とこれに対して2wt%のメチルセルロースを、有機バインダーとしてエタノール中に分散させて濃度300ppmの懸濁液Bとした。

(3) 工程3

- 15 工程2の懸濁液Aを工程1の多孔質基材のAu電極側から濾過してn型多孔質AlN層を1 μm コーティングした。濾過条件は、濾過前後の差圧が0.1MPaとした。続いて、工程2の懸濁液Bを濾過してp型多孔質AlN層を1 μm コーティングした。濾過条件は、共に、濾過前後の差圧を0.1MPaとした。

(4) 工程4

- 20 AlN層表面にメッシュ状Auをスパッタリング法でコーティングして電極とした。

<デバイス評価>

(1) エレクトロルミネッセンス性の評価

- 25 作製したデバイスに電流注入してエレクトロルミネッセンス測定を行った。電流注入は、電圧150Vの直流を印加して行った。図28に測定結果の発光スペクトルを示す。図28から分かるように、235~325nmに亘るブロードな発光が確認された。

(2) 有害物除去性能の評価

- 30 図23に示す装置を用いて、大腸菌（平均粒径0.5 μm ）を容積10リットルの空気ボンベ中に噴霧し、濃度150ppmのガスとした。電圧を印加しながら、あるいは印加なしで、試料の半導体層側からガスを供給して2hr循環濾過した。2hr後のタンク中の大腸菌濃度を測定した。

その結果、2hr後の大腸菌濃度はゼロとなり完全に殺菌されていた。これは、多孔質半導体層を大腸菌が透過する際、紫外線で直接殺菌されたため

である。一方、電圧を印加しないで循環濾過した場合は、2 h r 後の大腸菌濃度は150 ppmと変わらなかった。

実施例 9

- 5 本実施例では、半導体粒子が絶縁層中に分散された多孔質半導体を以下のように製造し、評価した。

<デバイスの作製>

(1) 工程 1

- 10 板状の多孔質基材として、直径25 mm、厚さ1 mmのSiC多孔体を用いた。気孔率は50%、平均細孔径は1 μmであった。

(2) 工程 2

下記の半導体粉末を準備した。

- 15 ① GaN：平均粒径が0.9 μmの純度99.999%のGaN粉末をサファイヤルツボに入れ、温度950℃、真空中（真空度は 10^{-4} Pa）で2時間熱処理してGaN中の水素を除去した。

② ZnO：平均粒径が0.9 μmで純度99.999%のZnO粉末をサファイヤルツボに入れ、温度950℃、酸素中で2時間熱処理してZnOの酸素欠陥を補償した。

- 20 ③ (ZnF₂:Gd)：平均粒径が0.1 μm、純度99.999%のZnF₂粉末と平均粒径が0.1 μm、純度99.999%のGdF₃粉末を乳鉢で混合後、温度650℃、アルゴン中で2時間反応させて、各種粒径のZnF₂:Gd粉末を得た。このうち、Gdは全体の3 mol%であった。これを粉砕して、平均粒径が、1 μm、0.1 μm、0.05 μmの粉末を回収した。

25 (3) 工程 3

- 工程2の各種粉末を、各種粉末毎にチタンのイソプロポキシドTi(OC₂H₅)₄の5%エタノール溶液に分散させ、その後懸濁液から各種粉末のみを回収、乾燥させた後、大気中、500℃で1時間熱処理して、半導体粉末表面に多孔質TiO₂膜を0.01 μmコーティングした。TiO₂をコーテ
30 イングした所定量の半導体粉末をエタノール中に分散させて濃度300 ppmの懸濁液とした。

(4) 工程 4

工程3の懸濁液を工程1の多孔質基材で濾過して、多孔質基材表面に半導体粒子分散型の多孔質半導体層を10 μm形成した。濾過条件は、濾過前後

の差圧が0.1 MPaとした。その後、室温で乾燥させ、さらに大気中、温度450℃で熱処理した。

(5) 工程5

- 5 多孔質基材裏面と発光層表面にメッシュ状Auをスパッタリング法でコーティングして電極とした。下記表1に示すような材質及び物性の多孔質半導体試料9～13が得られた。

<デバイスの評価>

- 10 図23のように、0.01molのトリクロロエチレンをガス状にして、容積10リットルの空気ボンベ中に噴霧した。周波数が2.5kHz、電圧200Vの交流電圧を印加しながら、各試料の半導体層側からガスを供給して循環濾過した。タンク中のトリクロロエチレン濃度がゼロになるまでの時間を測定した。結果を以下の表1に示す。

表1

試料 No.	基材 種	半導体 材質	半導体 粒径 (μm)	絶縁材 材質	絶縁材 厚さ (μm)	気孔率 (%)	多孔質 半導体 層厚さ (μm)	分解ま での時 間 (hr)
9	SiC	GaN	0.9	TiO ₂	0.01	50	10	1234.8
10	SiC	ZnO	0.9	TiO ₂	0.01	50	10	814.3
11	SiC	ZnF ₂ :Gd	1	TiO ₂	0.01	50	10	145.3
12	SiC	ZnF ₂ :Gd	0.1	TiO ₂	0.01	50	10	12.3
13	SiC	ZnF ₂ :Gd	0.05	TiO ₂	0.01	50	10	3

15

- 表1から明らかなように、ZnF₂:Gdを用いた場合はGaNやZnOを用いた時よりもトリクロロエチレンを完全に分解するまでの時間も短くなった。ZnF₂:Gdの粒径が小さくなるほど分解までの時間も短くなった。これは粒径低下と共に発光波長が短波長化して高いエネルギーを持つことに加え、量子サイズ効果による輝度向上も原因と考えられる。

20

実施例10

本実施例では、半導体粒子が絶縁層中に分散された多孔質半導体を以下のように製造し、評価した。

- 25 <デバイスの作製>

(1) 工程1

多孔質基材として、直径25mm、厚さ1mmのSiC多孔体を用いた。

気孔率は50%、平均細孔径は1 μm であった。

(2) 工程2

下記の半導体粉末を準備した。

① ZnF_2 : Gd : 実施例9と同じ

5 ② AlN : Gd

平均粒径が0.1 μm 、純度99.999%の AlN 粉末と平均粒径が0.11 μm 、純度99.999%の GdCl_3 粉末を乳鉢で混合後、温度800℃、アルゴン中で2時間反応させて、各種粒径の AlN : Gd 粉末を得た。このうち、 Gd は Al 全体の3mol%であった。これを粉砕して、平均粒径が、1 μm 、0.1 μm 、0.05 μm の粉末を回収した。

③ ダイヤモンド : Gd

平均粒径が1、0.1、0.05 μm のダイヤモンド粉末に、イオン注入法により Gd イオンをイオン注入した。その後、温度800℃、真空中でアニールして各種粒径のダイヤモンド : Gd 粉末を得た。このうち、 Gd は全体の3mol%であった。

(3) 工程3

工程2の各種粉末を、チタンのイソプロポキシド $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ の5%エタノール溶液に分散させ、その後懸濁液から粉末のみを回収、乾燥させた後、大気中、500℃で1時間熱処理して、半導体粉末表面に多孔質 TiO_2 膜を0.01 μm コーティングした。 TiO_2 をコーティングした所定量の半導体粉末をエタノール中に分散させて濃度300ppmの懸濁液とした。

(4) 工程4

工程3の懸濁液を工程1の多孔質基材で濾過して、多孔質基材表面に半導体粒子分散型の多孔質半導体層を10 μm 形成した。濾過条件は濾過前後の差圧が0.1MPaとした。その後、室温で乾燥させ、さらに大気中、温度450℃で熱処理した。

(5) 工程5

多孔質基材裏面と発光層表面にメッシュ状 Au をスパッタリング法でコーティングして電極とした。後掲の表2に示すような材質及び物性の多孔質半導体試料14~22が得られた。

<デバイス評価>

実施例9と同様に、0.01molのトリクロロエチレンをガス状にして、容積10リットルの空気ボンベ中に噴霧した。周波数が5kHz、電圧2

80 Vの交流電圧を印加しながら、試料の半導体層側からガスを供給して循環濾過した。タンク中のトリクロロエチレン濃度がゼロになるまでの時間を測定した。結果を以下の表2に示す。

5 表2

試料 No.	基材 種	半導体 材質	半導体 粒径 (μm)	絶縁材 材質	絶縁材 厚さ (μm)	気孔率 (%)	多孔質 半導体 層厚さ (μm)	分解ま での時 間 (hr)
14	SiC	ZnF ₂ :Gd	1	TiO ₂	0.01	50	10	145.3
15	SiC	ZnF ₂ :Gd	0.1	TiO ₂	0.01	50	10	12.3
16	SiC	ZnF ₂ :Gd	0.05	TiO ₂	0.01	50	10	3
17	SiC	AlN:Gd	1	TiO ₂	0.01	50	10	151.4
18	SiC	AlN:Gd	0.1	TiO ₂	0.01	50	10	14.7
19	SiC	AlN:Gd	0.05	TiO ₂	0.01	50	10	4.9
20	SiC	ダイヤ:Gd	1	TiO ₂	0.01	50	10	169
21	SiC	ダイヤ:Gd	0.1	TiO ₂	0.01	50	10	14.7
22	SiC	ダイヤ:Gd	0.05	TiO ₂	0.01	50	10	2.6

ZnF₂以外にも、AlNやダイヤモンドを用いても分解が確認できた。また粒径低下と共にトリクロロエチレンを完全に分解するまでの時間も短くなった。

10

実施例11

本実施例では、多孔質絶縁層／多孔質半導体層／多孔質絶縁層の構成を有する多孔質半導体を以下のように製造し、評価した。

<デバイス作製>

15 (1) 工程1

多孔質基材として、直径25 mm、厚さ1 mmのSiC多孔体を用いた。気孔率は50%、平均細孔径は1 μm であった。

(2) 工程2

下記の半導体、絶縁体及び光触媒粉末を準備した。

20 ① 半導体粉末:

実施例9と同様のZnF₂:Gd粉末のうち、平均粒径が1 μm のものをを用いた。

② 絶縁体粉末

TiO₂ (アナターゼ型)、Ta₂O₅、Al₂O₃、SiO₂、PbTiO₃

のうち、いずれも粒径 $0.1 \mu\text{m}$ のものを用いた。

③ 光触媒粉末

アナターゼ型 TiO_2 のうち、粒径 $0.01 \mu\text{m}$ のものを用いた。

(3) 工程 3

- 5 工程 2 の各種粉末を、各種粉末毎にエタノール中に分散させて濃度 300 ppm の懸濁液とした。

(4) 工程 4

- 10 工程 3 の各種懸濁液を工程 1 の多孔質基材で濾過して、多孔質基材表面に絶縁層を $10 \mu\text{m}$ 、半導体層を $10 \mu\text{m}$ 、絶縁層を $1 \mu\text{m}$ の順で積層して形成した。濾過条件は濾過前後の差圧が 0.1 MPa とした。

(5) 工程 5

工程 4 の絶縁層表面にメッシュ状 Au をスパッタリング法でコーティングして電極とした。

(6) 工程 6

- 15 工程 5 (絶縁層が TiO_2 の試料を除く) の絶縁層表面に、粒径 $0.01 \mu\text{m}$ の TiO_2 を工程 4 と同様にして、 $10 \mu\text{m}$ の厚さでコーティングした。その後、室温で乾燥させ、さらに大気中、温度 450°C で熱処理した。下記表 3 に示した材質及び物性の多孔質半導体試料 23～27 を得た。

<デバイスの評価>

- 20 図 23 のように 0.01 mol のトリクロロエチレンをガス状にして、容積 10 リットル の空気ボンベ中に噴霧した。周波数が 2.5 kHz 、電圧 200 V の交流電圧を印加しながら、試料の半導体層側からガスを供給して循環濾過した。タンク中のトリクロロエチレン濃度がゼロになるまでの時間を測定した。結果を以下の表 3 に示す。

25

表 3

試料 No.	基材種	半導体材質	半導体粒径 (μm)	絶縁体材質	絶縁体粒径 (μm)	絶縁体誘電率	TiO_2 厚さ (μm)	分解までの時間 (hr)
23	SiC	$\text{ZnF}_2\text{:Gd}$	1	TiO_2	0.1	60	なし	11.6
24	SiC	$\text{ZnF}_2\text{:Gd}$	1	Ta_2O_5	0.1	25	10	17.6
25	SiC	$\text{ZnF}_2\text{:Gd}$	1	Al_2O_3	0.1	8	10	20.8
26	SiC	$\text{ZnF}_2\text{:Gd}$	1	SiO_2	0.1	4	10	21.1
27	SiC	$\text{ZnF}_2\text{:Gd}$	1	PbTiO_3	0.1	150	10	13.6

Ta_2O_5 、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 $PbTiO_3$ を絶縁材として用いた場合も、トリクロロエチレンを完全に分解することができた。 $PbTiO_3$ のように誘電率の大きい材料を用いると分解時間を短時間にすることができる。

5 実施例 1 2

本実施例では、 Si_3N_4 粒子と希土類元素を含む酸化物系結合相からなる多孔質半導体層を形成した。また、本実施例では、基材として多孔質半導体層をなす窒化ケイ素多孔体と同一の多孔体を用いた。

- 平均粒径 $0.5 \mu m$ 又は $2.2 \mu m$ の α 型 Si_3N_4 粉末に、助剤として平均粒径 $0.5 \mu m$ の Y_2O_3 、 Gd_2O_3 粉末を下記表 4 記載のように添加した混合粉末を有機バインダー（メチルセルローズ）と混合し、一軸成形により成形後、大気中、温度 $500^\circ C$ で $1 hr$ 焼成してバインダー中の炭素成分の一部を除去した。その後、窒素中、温度 $1600 \sim 1800^\circ C$ 、圧力 4 気圧で $2 hr$ 焼成して Si_3N_4 多孔体を作製した。表 4 中、助剤 1 wt % 及び助剤 2 wt % は、混合粉末（助剤 1 + 助剤 2）中の各助剤の割合を示す。

- 得られた Si_3N_4 多孔体の細孔径を水銀ポロシメーターで測定した。曲げ強度は JIS 3 点曲げ試験を行い強度を測定した。 Si_3N_4 粒子のアスペクト比（長径／短径）を SEM で観察した。 Si_3N_4 多孔体に波長 $193 nm$ のエキシマレーザを照射して、 Si_3N_4 多孔体から放射される光の波長を分光計で測定した。輝度を輝度計で測定し、試料 No. 28 ~ 35 の Si_3N_4 多孔体中 1 番輝度が高かった試料 No. 35 の輝度を 100 とした相対輝度を求めた。結果を表 4 に示す。

表 4

No.	Si ₃ N ₄ 粒径 (μ m)	助剂1	助剂2	Si ₃ N ₄ wt%	助剂 (wt%)	焼結温 度(°C)	気孔率 (%)	7 β 外比	平均細孔 径(μ m)	発光波長(nm)	相対輝度	曲げ強度 (MPa)
28	0.5	Y ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	100.0	0.0	8	50.0	11.0	0.80		0	266
29	0.5	Y ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	95.3	4.7	8	49.5	11.0	0.79	312	15	265
30	0.5	Y ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	84.9	15.1	8	49.6	10.9	0.78	310	21	264
31	0.5	Y ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	0.0	100.0	8	49.1	11.2	0.78	311	51	271
32	0.5	Y ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	0.0	100.0	2	50.0	2.8	0.40	312	3	88
33	0.5	Y ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	0.0	100.0	8	50.0	1.6	0.40	312	1	33
34	2.2	Y ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	0.0	100.0	8	49.5	11.0	4.80	311	52	201
35	0.5	Y ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	0.0	100.0	14	49.1	9.2	0.78	311	100	166

試料No. 29～35の Si_3N_4 多孔体に約311nmにピーク波長を持つ紫外線発光が見られた。 Gd_2O_3 量が増加するほど輝度は高くなった。一方、焼結温度が低いNo. 33、助剤量が少ないNo. 32の Si_3N_4 多孔体の場合は Si_3N_4 粒子のアスペクト比が3未満になり、強度が低下すると共に輝度も低下した。No. 28の Si_3N_4 多孔体は、波長300～350nmの範囲では発光ピークが見られなかったが、350nm以上の範囲では、450nmにピーク波長を持つ発光が見られた。

実施例 13

10 平均粒径0.5 μm の α 型 Si_3N_4 粉末に、助剤としての平均粒径0.5 μm の Y_2O_3 、 Eu_2O_3 粉末を下記表5記載のように添加した混合粉末を有機バインダー（メチルセルロース）と混合し、一軸成形により成形後、大気中、温度500℃で1hr焼成してバインダー中の炭素成分の一部を除去した。その後、窒素中、温度1800℃、圧力4気圧で2hr焼成して Si_3N_4 多孔体を作製した。表5中、助剤1wt%及び助剤2wt%は、混合粉末（助剤1＋助剤2）中の各助剤の割合を示す。

得られた Si_3N_4 多孔体の細孔径を水銀ポロシメーターで測定した。曲げ強度は、JIS3点曲げ試験を行い強度を測定した。 Si_3N_4 粒子のアスペクト比（長径／短径）をSEMで観察した。 Si_3N_4 多孔体に波長325nmのHe-Cdレーザを照射して、 Si_3N_4 多孔体から放射される光の波長を分光計で測定した。

輝度を輝度計で測定し、試料No. 36～41の Si_3N_4 多孔体中1番輝度が高かったNo. 41の多孔体の輝度を100とした相対輝度を求めた。結果を表5に示す。また、No. 36、38、41の発光スペクトルを図3

25 1に示す。

表 5

No.	Si ₃ N ₄ 粒径 (μ m)	助剂1	助剂2	助剂1 wt%	助剂2 wt%	Si ₃ N ₄ wt%	助剂 (wt%)	焼結温 度(°C)	気孔率 (%)	アスペクト比	平均細孔 径(μ m)	発光ピーク 波長(nm)	相対輝度	曲げ強度 (MPa)
3 6	0.5	Y ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃	100.0	0.0	92	8	1800	50.0	10.9	0.45	449	20	255
3 7	0.5	Y ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃	95.4	4.6	92	8	1800	50.0	10.8	0.44	450	29	255
3 8	0.5	Y ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃	85.2	14.8	92	8	1800	47.0	9.7	0.42	450	30	265
3 9	0.5	Y ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃	72.0	28.0	92	8	1800	43.1	8.7	0.40	450	32	297
4 0	0.5	Y ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃	39.1	60.9	92	8	1800	41.0	8.0	0.38	451	33	322
4 1	0.5	Y ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃	0.0	100.0	92	8	1800	40.0	7.8	0.35	451	100	355

No. 36～No. 41の Si_3N_4 多孔体に、約450nmにピーク波長を持つ発光が見られた。焼結助剤として Eu_2O_3 量が増加するほど輝度は高くなった。

5 実施例14

本実施例では、図32に示すようなモノリス形状の濾過フィルターを製造した。まず、セラミックスフィルター基材を、図32の左側に示すように、押出成型により、断面が円形の貫通孔を有する円筒状（蓮根形状）に一体に形成した。左側の図の正方形で囲んだ断面を拡大したものが右側の図である。

10 図32の右側に示すように、円形の貫通孔部分の内壁に、多孔質電極、多孔質絶縁層及び多孔質半導体層を順に積層した。表面電極はモノリス体の外表面全体に形成し、流路内壁の電極は裏面電極とした。これにより、エレクトロルミネッセンスによりフィルターを発光させることができる。また、この実施例では絶縁層を形成したが、セラミックス多孔質基材は一種の絶縁層

15 の役割を果たす場合もあるので、そのときは、セラミックス多孔質基材と多孔質半導体層の間の絶縁層は不用になる。

製造した濾過フィルターは、図32左側において手前から、濾過対象の原液を流入させ、フィルターの側面から透過液を得ることができた。

20 産業上の利用可能性

本発明の多孔質半導体は、連通孔を有する多孔質構造の半導体であり、特にバンドギャップが大きい材料に焦点を置いている。これに電圧を印加する等により、紫外線や短波長の可視光線を発光させることができると共に、気体や液体中に存在する特定サイズの粒子を選択的に捕集する機能も兼ね備える。

25

本発明の多孔質半導体を用いたフィルターは、有機物や細菌、ウイルス等をフィルター表面又は内部で捕捉し、さらに、捕捉したこれらの捕集物に対して、極めて近距離で紫外線を照射することができ、その結果、捕集物を分解・殺菌することができる極めてコンパクトサイズのフィルターとなる。また、有機物や細菌、ウイルスをフィルターの細孔中を透過させつつ紫外線を照射することにより、分解や殺菌をすることもできる。

30

本発明の多孔質半導体を用いたフィルターは、大気中の汚染物質となる NO_x 、 SO_x 、COガス、ディーゼルパーティキュレート、花粉、埃、ダニ等の分解除去、下水中に含まれる有機化合物の分解除去、一般の細菌、ウイル

ス等の殺菌光源、化学プラントで発生する有害ガスの分解、臭い成分の分解、照明用の紫外線光源、光触媒の光源、超純水製造装置における殺菌光源等、様々な分野に応用できる。

- また、製品種としては、上記分野のあらゆるフィルターに展開でき、自動車排ガス処理用ハニカム材、空気清浄機用フィルター、下水濾過フィルター、ガス分離用フィルター、各種浄水器、防虫剤、その他大面積発光ガラス・壁、水素発生用触媒担体等にも応用可能である。

- また、紫外線は爬虫類の育成に有効であるため、爬虫類を飼育する際の紫外線光源としても有効である。本発明の多孔質半導体デバイスの表面に、紫外線照射により発光する性質を持つ各種の蛍光体を配置しておくと、放射された紫外線により励起された蛍光体から可視光線も発生させることができるため、紫外線と可視光線の両方を放射する発光デバイスとなる。

- また、紫外線はビタミンDの育成に必要な光であり、多孔質半導体中の細孔を温床としてビタミンDを効率よく合成することもでき、このようなバイオリアクタとしても有効に利用できる。

さらに本発明の多孔質半導体は、細孔制御が容易で高強度であり、透過性能の高い発光デバイスや濾過フィルターとして適している。特にGdを含むものは紫外線を発光する機能に優れている。

請求の範囲

1. 連通孔を有する多孔質基材と、エレクトロルミネッセンス、カソードルミネッセンス又はフォトルミネッセンスによる発光機能を有し、連通孔を有する多孔質半導体層とを備える多孔質半導体。
2. 波長400nm以下の紫外線を発光することを特徴とする請求の範囲1に記載の多孔質半導体。
3. 上記紫外線が、波長200～400nmの紫外線であることを特徴とする請求の範囲2に記載の多孔質半導体。
- 10 4. 上記紫外線が、波長230～270nmの紫外線であることを特徴とする請求の範囲3に記載の多孔質半導体。
5. 上記半導体層がpn接合構造を有することを特徴とする請求の範囲1～4のいずれかに記載の多孔質半導体。
6. 前記半導体層の気孔率が30%以上であることを特徴とする請求の範囲1～5のいずれかに記載の多孔質半導体。
- 15 7. 上記多孔質基材及び／又は多孔質半導体層の平均細孔径が0.0003～100μmであることを特徴とする請求の範囲1～6のいずれかに記載の多孔質半導体。
8. 上記半導体層の表面及び／又は裏面に絶縁層が形成されていることを特徴とする請求の範囲1～7のいずれかに記載の多孔質半導体。
- 20 9. 上記絶縁層が光触媒機能を有する材料で形成されていることを特徴とする請求の範囲1～8のいずれかに記載の多孔質半導体。
10. 上記半導体層が結晶粒子で構成され、該結晶粒子の表面が光触媒機能を有する粒子でコーティングされていることを特徴とする請求の範囲1～9のいずれかに記載の多孔質半導体。
- 25 11. 請求の範囲1～10に記載の多孔質半導体からなる濾過フィルター。
12. 上記多孔質基材が連通孔を有するセラミックス又は金属の多孔体であり、この内部又は表面に、多孔質半導体層が設けられていることを特徴とする請求の範囲11に記載の濾過フィルター。
- 30 13. 前記多孔質基材の気孔率が30%以上であることを特徴とする請求の範囲12に記載の濾過フィルター。
14. 前記多孔質基材の表面に配置された多孔質半導体層の厚さが1～1

000 μm であることを特徴とする請求の範囲12又は13に記載の濾過フィルター。

15. 前記多孔質基材の平均細孔径が0.01～1000 μm であることを特徴とする請求の範囲12～14のいずれかに記載の濾過フィルター。

- 5 16. 上記多孔質半導体層が、上記多孔質基材の表面に立設されている多数の半導体材料の柱状体からなることを特徴とする請求の範囲1～9のいずれかに記載の多孔質半導体。

17. 上記多孔質基材中の細孔が基材面に対して垂直の貫通孔であることを特徴とする請求の範囲16に記載の多孔質半導体。

- 10 18. 上記多孔質基材中の平均細孔径が0.1～100 μm であることを特徴とする請求の範囲16又は17に記載の多孔質半導体。

19. 上記柱状体の長さ方向にp-n接合が形成されていることを特徴とする請求の範囲16～18のいずれかに記載の多孔質半導体。

- 15 20. 前記柱状体が、基台部とこの基台部の先端側に位置する先鋭部とからなることを特徴とする請求の範囲16～20のいずれかに記載の多孔質半導体。

21. 上記柱状体の先端部と、多孔質基材の柱状体が形成された面の裏面とに導電性を持つ多孔質膜が電極として配置されていることを特徴とする請求項16～20のいずれかに記載の多孔質半導体。

- 20 22. 上記柱状体の先端部に導電性を持つ多孔質膜が一方の電極として配置され、前記多孔質基材が導電性材料からなるものであって、他方の電極を構成していることを特徴とする請求の範囲16～21のいずれかに記載の多孔質半導体。

- 25 23. 柱状体の表面及び／又は柱状体の先端部に配置されている電極の柱状体側の面が、光触媒機能を持つ粒子でコーティングされていることを特徴とする請求の範囲22又は23に記載の多孔質半導体。

24. 請求の範囲15～24のいずれかに記載の多孔質半導体を用いた濾過フィルター。

- 30 25. 上記多孔質半導体層が、発光機能を有する半導体粒子を上記多孔質基材表面に堆積させることによって形成されたものであることを特徴とする請求の範囲1～10のいずれかに記載の多孔質半導体。

26. 前記多孔質半導体層に電流注入するための電極を備えたことを特徴とする請求の範囲25に記載の多孔質半導体。

27. 前記多孔質半導体層がp型半導体粒子の堆積層とn型半導体粒子の

堆積層とからなって p n 接合を形成していることを特徴とする請求の範囲 25 又は 26 に記載の多孔質半導体。

28. 上記半導体粒子の表面に絶縁層がコーティングされていることを特徴とする請求の範囲 25～27 のいずれかに記載の多孔質半導体。

- 5 29. 貫通孔を持つ多孔質基材とその表面に形成された多孔質半導体層からなり、発光機能を有する多孔質半導体の製造方法であって、少なくとも次の工程を含むことを特徴とする多孔質半導体の製造方法。

(a) エレクトロルミネッセンス、カソードルミネッセンス又はフォトルミネッセンスによる発光機能を有する半導体粒子の少なくとも一種と多孔質
10 基材とを用意する工程

(b) 半導体粒子の懸濁液を作製する工程

(c) 該懸濁液を多孔質基材で濾過して、多孔質基材表面に半導体粒子からなる堆積層を形成する工程

- 15 30. 前記堆積層に電流注入するための電極を形成する工程を含むことを特徴とする請求の範囲 29 に記載の多孔質半導体の製造方法。

31. 前記 (c) の工程の後に、堆積層を形成する個々の半導体粒子同士を結合させるための処理を施す工程を含むことを特徴とする請求の範囲 29 又は 30 に記載の多孔質半導体の製造方法。

- 20 32. 前記処理が加熱処理であることを特徴とする請求の範囲 31 に記載の多孔質半導体の製造方法。

33. 前記処理が半導体粒子同士の接触部に半導体材料を気相析出させる処理であることを特徴とする請求の範囲 31 に記載の多孔質半導体の製造方法。

- 25 34. 前記 (a) と (b) の工程の間に、半導体粒子の表面に絶縁層又は光触媒機能を持つ材料をコーティングする工程を含むことを特徴とする請求の範囲 29～33 のいずれかに記載の多孔質半導体の製造方法。

- 30 35. 前記 (c) の工程の前に、多孔質基材表面に絶縁層をコーティングする工程及び前記 (c) の工程の後に堆積層の表面に絶縁層をコーティングする工程をそれぞれ付加したことを特徴とする請求の範囲 29～34 のいずれかに記載の多孔質半導体の製造方法。

36. 前記 (b) の工程において、p 型の半導体粒子の懸濁液と n 型の半導体粒子の懸濁液とをそれぞれを 1 種以上用意し、前記 (c) の工程において、これらの懸濁液を多孔質基材によって交互に濾過し、p n 接合構造の堆積層を形成することを特徴とする請求の範囲 29～35 のいずれかに記載の

多孔質半導体の製造方法。

37. 半導体粒子の平均粒径が0.01～5 μm であることを特徴とする請求の範囲29～36のいずれかに記載の多孔質半導体の製造方法。

5 38. 請求の範囲25～28のいずれかに記載の多孔質半導体からなる濾過フィルター。

39. 上記多孔質基材の上面又は下面に電極が形成され、該多孔質基材上に多孔質絶縁層、多孔質半導体層、多孔質絶縁層が積層され、さらに上面に電極が形成され、上記多孔質半導体層は、該電極間に交流電圧を印加することによりエレクトルミネッセンスによって紫外線発光し、バンドギャップが
10 3.2 eV以上であり、かつ発光中心であるGdがドーブされていることを特徴とする請求の範囲1～7のいずれかに記載の多孔質半導体。

40. 上記多孔質基材は上面又は下面に電極が形成され、上記多孔質半導体層は絶縁層中に半導体粒子が分散されて形成され、該多孔質半導体層上に電極が形成され、多孔質半導体層は、該電極間に交流電圧を印加することによりエレクトルミネッセンスによって紫外線発光し、上記半導体粒子はバンドギャップが3.2 eV以上であって、かつ発光中心であるGdがドーブされていることを特徴とする請求の範囲1～7のいずれかに記載の多孔質半導体。
15

41. 上記多孔質絶縁層又は上記絶縁層中に半導体粒子が分散されて形成された多孔質半導体層の表面が、光触媒機能を有する多孔質層によって被覆されているか、又は上記多孔質基材の細孔壁が光触媒機能を有する材料で被覆されていることを特徴とする請求の範囲39又は40に記載の多孔質半導体。
20

42. 上記多孔質絶縁層又は上記半導体粒子が分散された絶縁層が、光触媒機能を有する材料によって形成されていることを特徴とする請求の範囲39又は41に記載の多孔質半導体。
25

43. 上記多孔質半導体層又は上記半導体粒子のバンドギャップが4.0 eV以上であることを特徴とする請求の範囲39～42のいずれかに記載の多孔質半導体。

30 44. 上記電極が多孔質であるか又は電極の構造が多孔体構造を有することを特徴とする請求の範囲39～43のいずれかに記載の多孔質半導体。

45. 上記電極が多孔質透明導電膜からなることを特徴とする請求の範囲44に記載の多孔質半導体。

46. 上面又は下面に電極が形成された、連通孔を有する多孔質基材上に

、多孔質絶縁層、多孔質半導体層及び多孔質絶縁層が積層され、さらに上面に電極が形成され、該電極間に交流電圧を印加することにより、エレクトロルミネッセンスによる紫外線発光をする多孔質半導体の製造方法であって、少なくとも次の工程を含むことを特徴とする多孔質半導体の製造方法。

5 (a) G d がドーブされた半導体粉末及び絶縁体粉末を、それぞれ懸濁液に調製する工程

 (b) 絶縁体粉末の懸濁液を多孔質基材で濾過することにより多孔質基材表面に多孔質絶縁層を積層する工程

10 (c) 半導体粉末の懸濁液を多孔質基材で濾過することにより該絶縁層上に多孔質半導体層を積層する工程

 (d) さらに絶縁体粉末の懸濁液を多孔質基材で濾過することにより該半導体層上に多孔質絶縁層を積層する工程

47. 上面又は下面に電極が形成された、連通孔を有する多孔質基材上に、絶縁層中に半導体粒子が分散された多孔質半導体層が形成され、さらに上
15 面に電極が形成され、該電極間に交流電圧を印加することにより、エレクトロルミネッセンスによる紫外線発光をする多孔質半導体の製造方法であって、少なくとも次の工程を含むことを特徴とする多孔質半導体の製造方法。

 (a) G d がドーブされた半導体粉末を調製する工程

 (b) 該半導体粉末に絶縁層を被覆し、さらに懸濁液に調製する工程

20 (c) 該懸濁液を多孔質基材で濾過して、多孔質半導体層を多孔質基材上に積層する工程

48. 請求の範囲39～45のいずれかに記載の多孔質半導体からなることを特徴とする濾過フィルター。

25 49. 請求の範囲39～45のいずれかに記載の多孔質半導体からなることを特徴とするバイオリクター。

50. 請求の範囲39～45のいずれかに記載の多孔質半導体を使用したことを特徴とする紫外線光源。

30 51. 上記多孔質半導体層が、平均アスペクト比が3以上の柱状 Si_3N_4 粒子と少なくとも1種の希土類元素を含む酸化物系結合相からなる窒化ケイ素多孔体であり、可視光線又は紫外線を発光することを特徴とする請求の範囲1～9のいずれかに記載の多孔質半導体。

52. 上記柱状 Si_3N_4 粒子表面が、光触媒機能を有する粒子又は膜で被覆されている請求の範囲51に記載の多孔質半導体。

53. 上記多孔質半導体層の表面に、光触媒機能を有する粒子の堆積層又

は膜が形成されている請求の範囲 5 1 に記載の多孔質半導体。

5 4. 300～320 nm にピーク波長を持つ紫外線を発光する請求の範囲 5 1～5 3 のいずれかに記載の多孔質半導体。

5 5. 上記希土類元素として少なくとも G d を含む請求の範囲 5 1～5 4
5 のいずれかに記載の多孔質半導体。

5 6. 上記希土類元素としてさらに Y を含む請求の範囲 5 5 に記載の多孔質半導体。

5 7. 上記多孔質半導体層の平均細孔径が 0. 1～5 μ m である請求の範囲 5 1～5 6 のいずれかに記載の多孔質半導体。

10 5 8. 3 点曲げ強度が 100 MP a 以上である請求の範囲 5 1～5 7 のいずれかに記載の多孔質半導体。

5 9. 請求の範囲 5 1～5 8 のいずれかに記載の多孔質半導体を有する発光デバイス。

15 6 0. 請求の範囲 5 1～5 8 のいずれかに記載の多孔質半導体を用いる濾過フィルター。

6 1. 上記多孔質基材が軸方向に被処理流体の流路となる複数の孔を形成した柱状体であり、上記連通孔が該孔の内壁から柱状体の側面に通ずる連通孔であり、該内壁に多孔質半導体層が形成されていることを特徴とする請求の範囲 1 に記載の多孔質半導体。

20 6 2. 上記多孔質基材がハニカム構造体であり、該ハニカム構造体には仕切り壁を介して流入側ハニカム流路と流出側ハニカム流路とが形成され、上記連通孔は該仕切り壁内に形成されており、該流入側ハニカム流路の内壁に多孔質半導体層が形成されていることを特徴とする請求の範囲 1 に記載の多孔質半導体。

FIG. 1

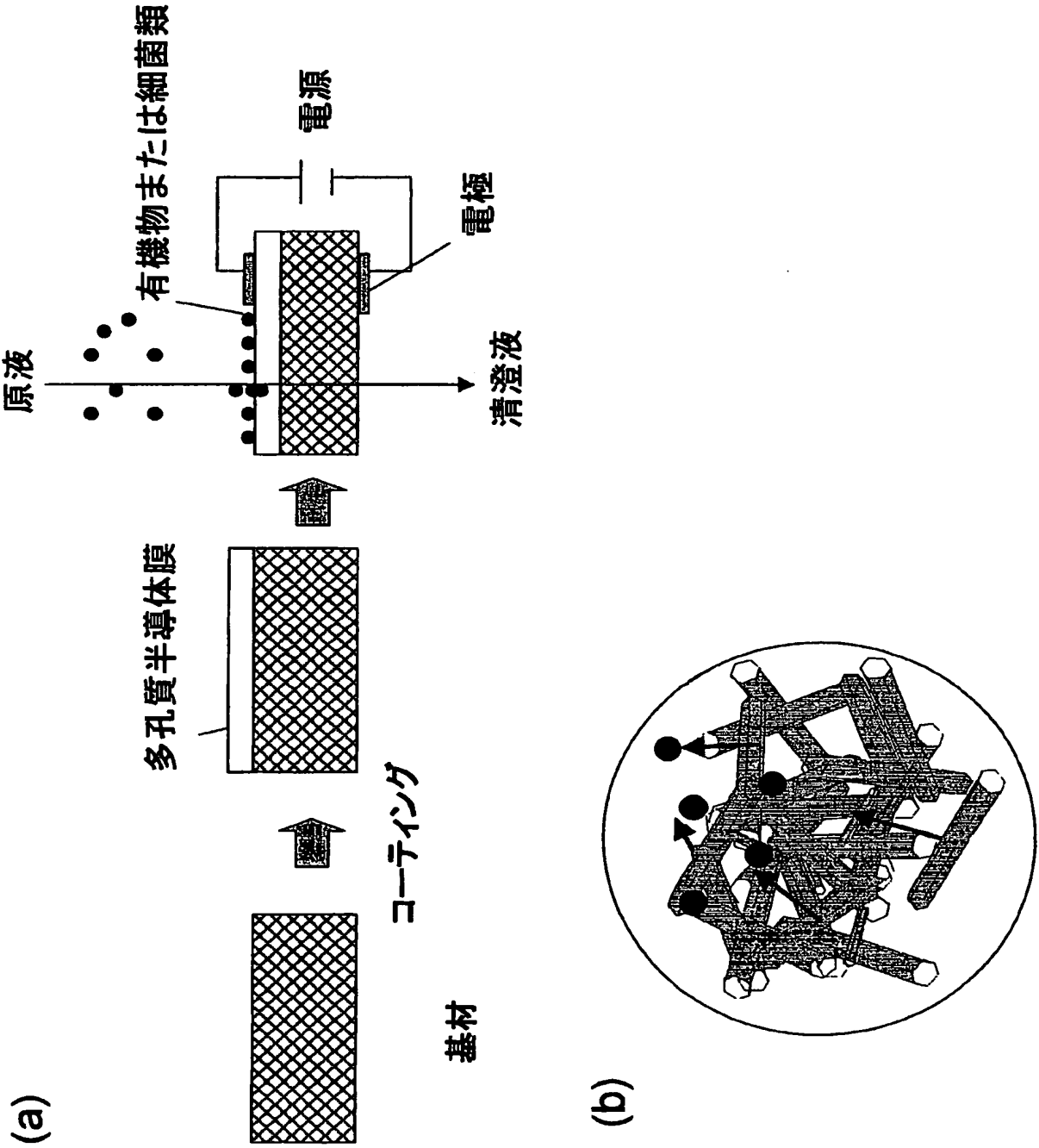


FIG. 2

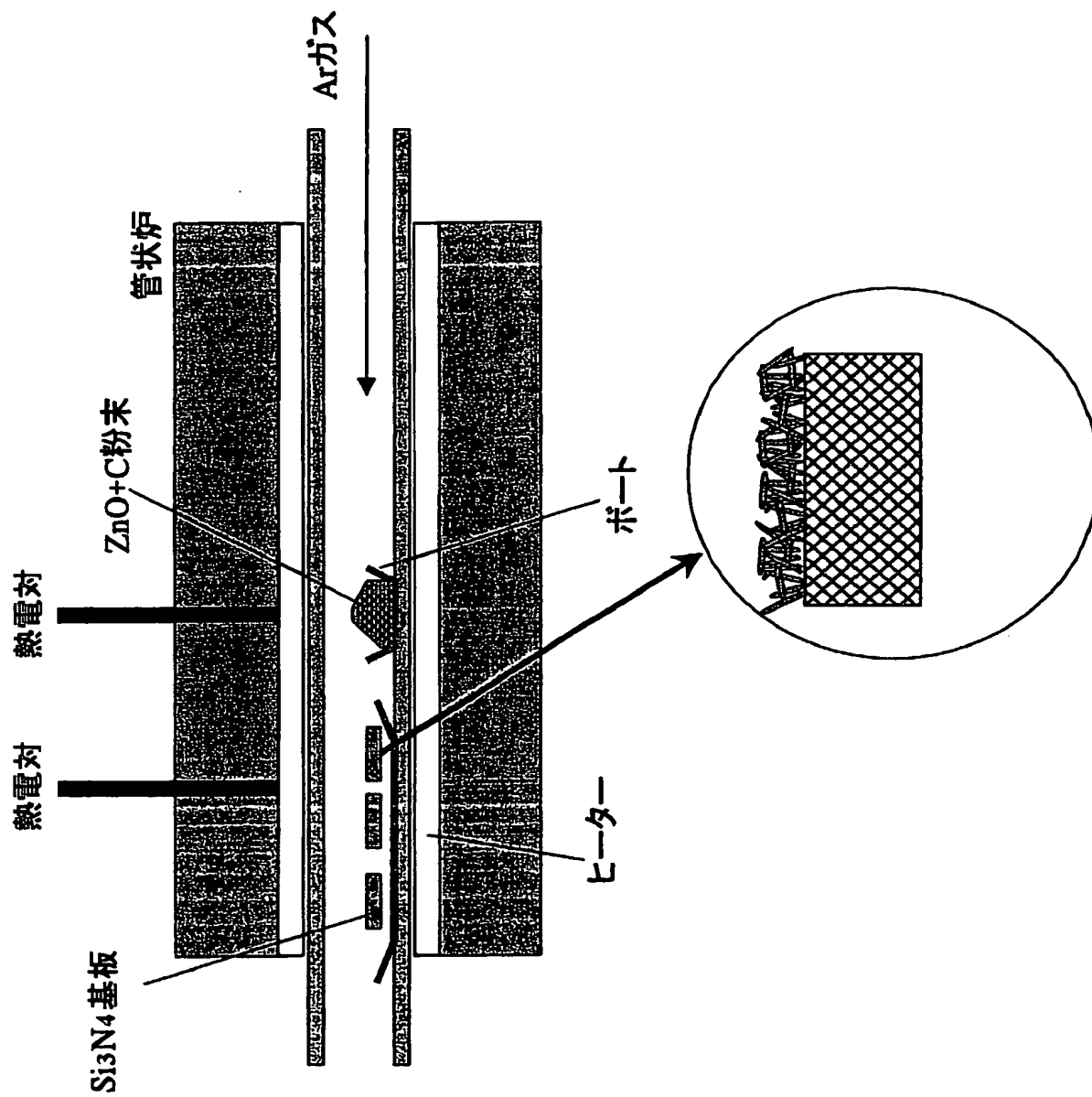


FIG. 3

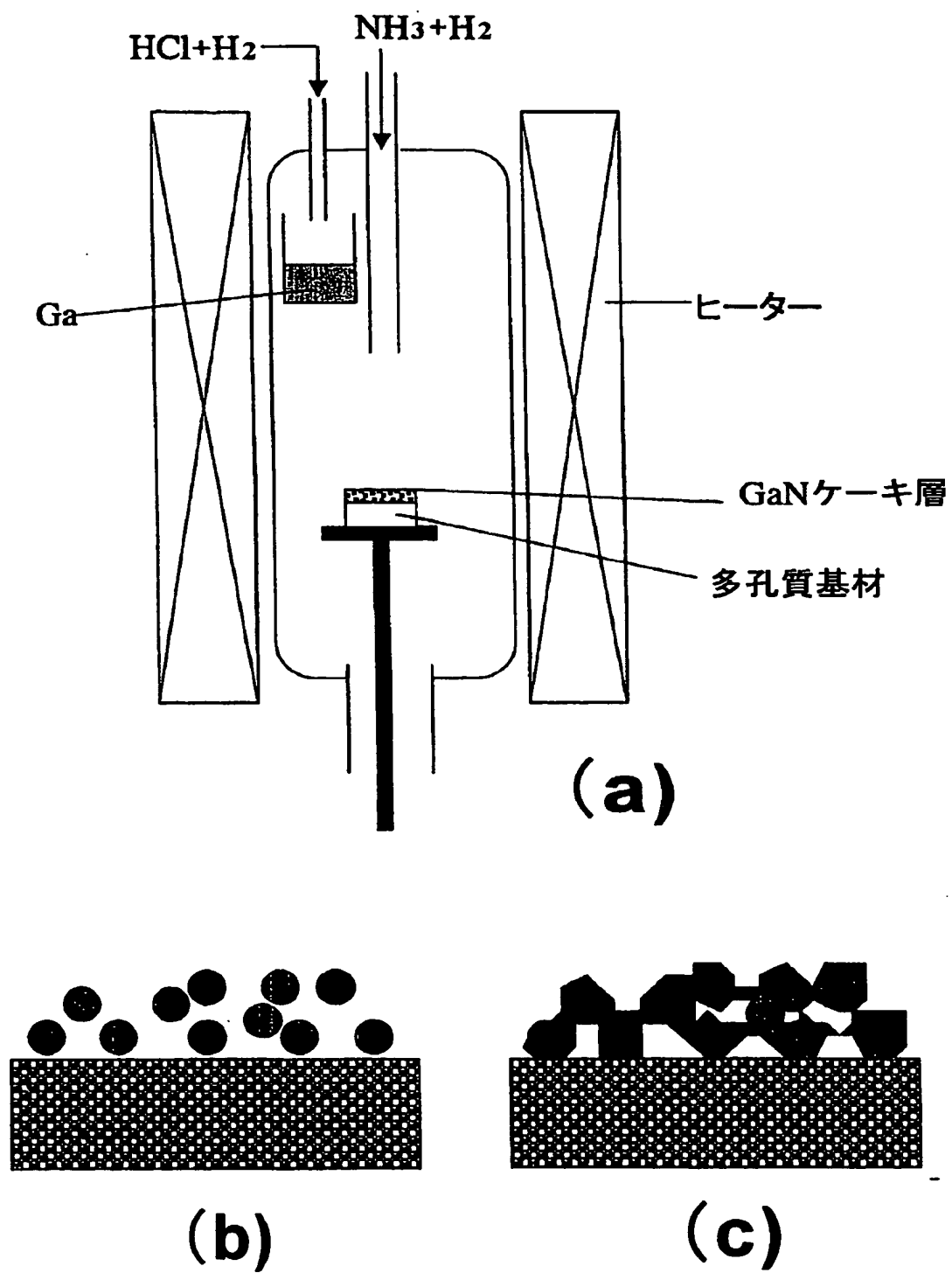


FIG. 4

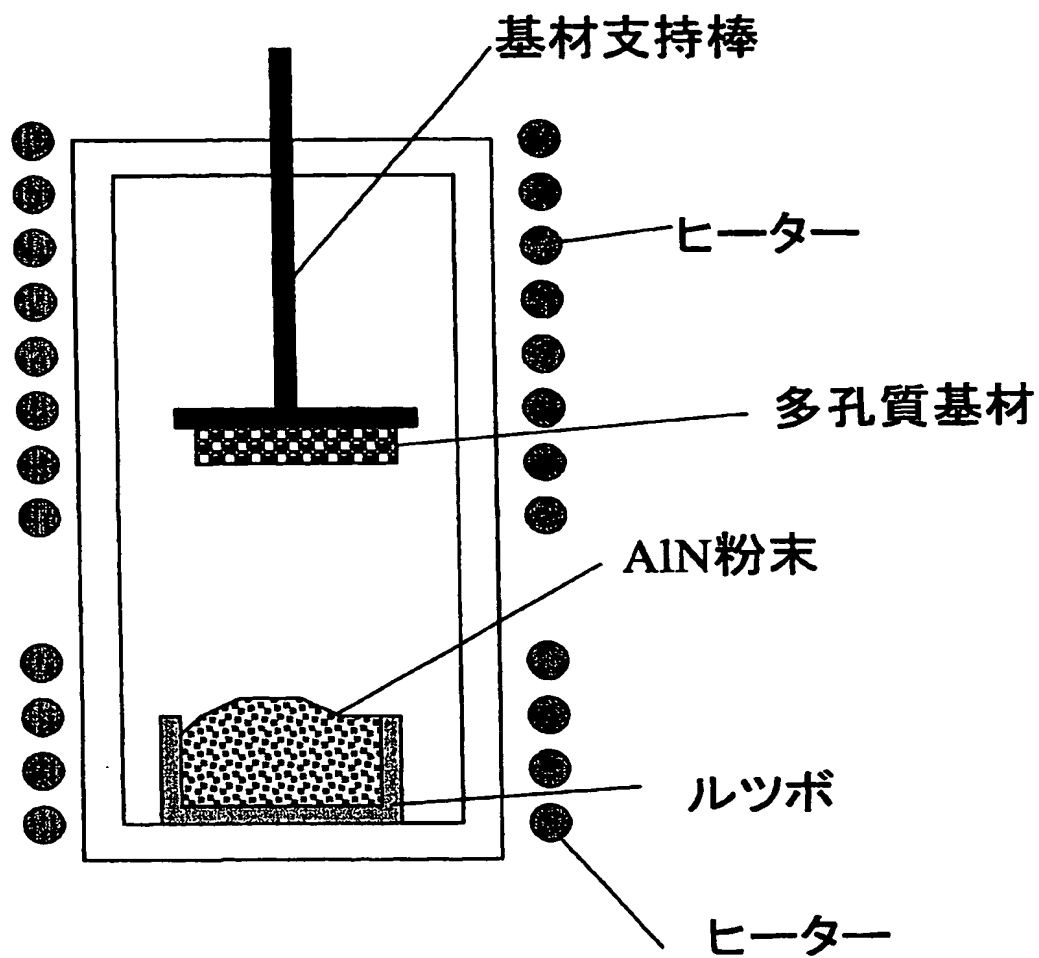
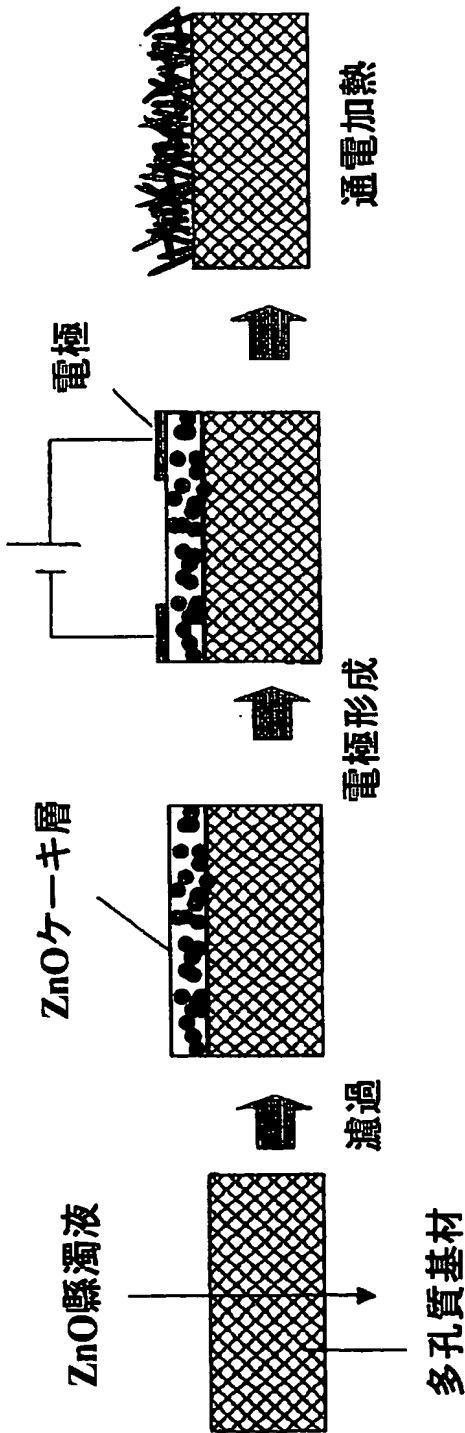
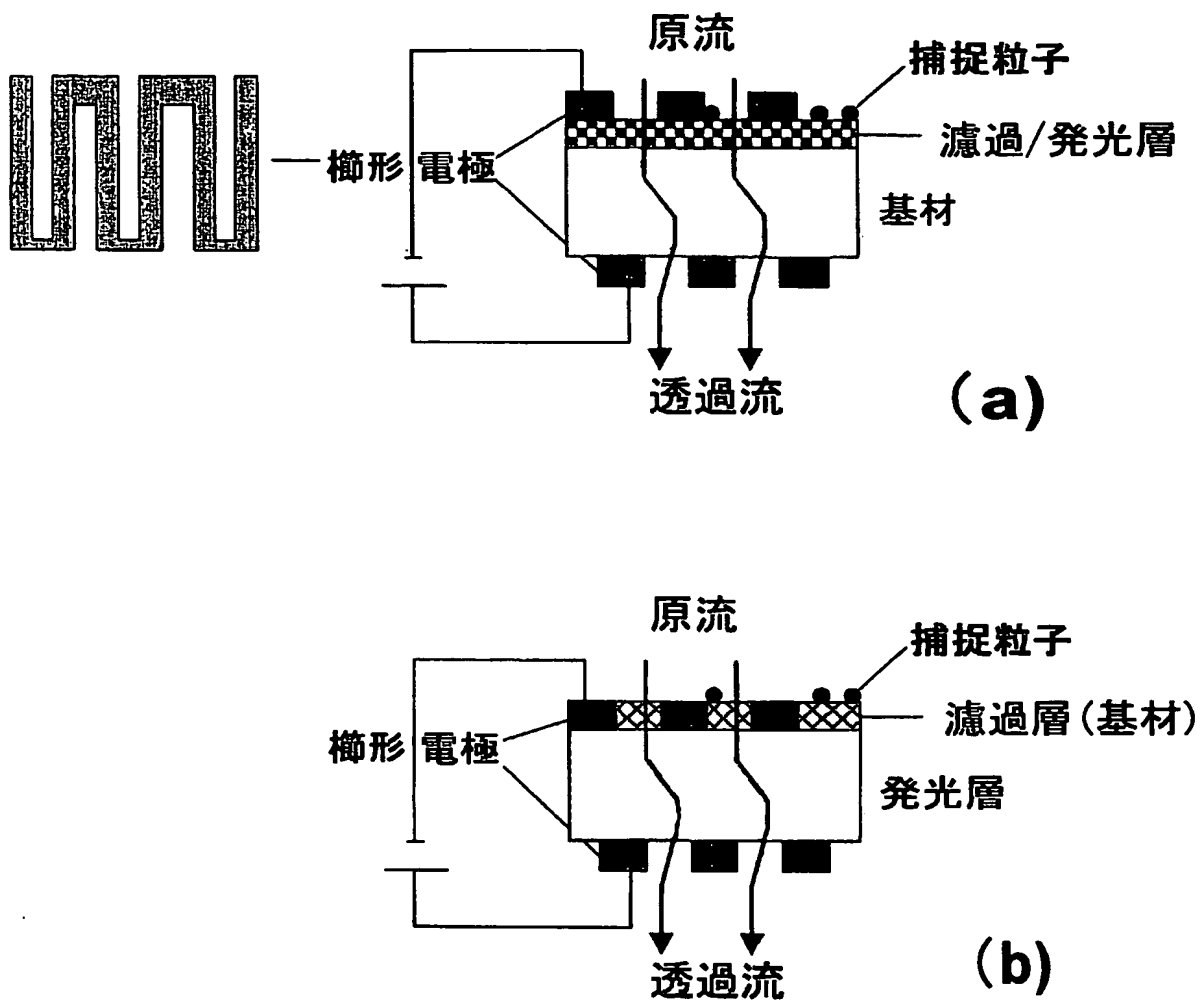


FIG. 5



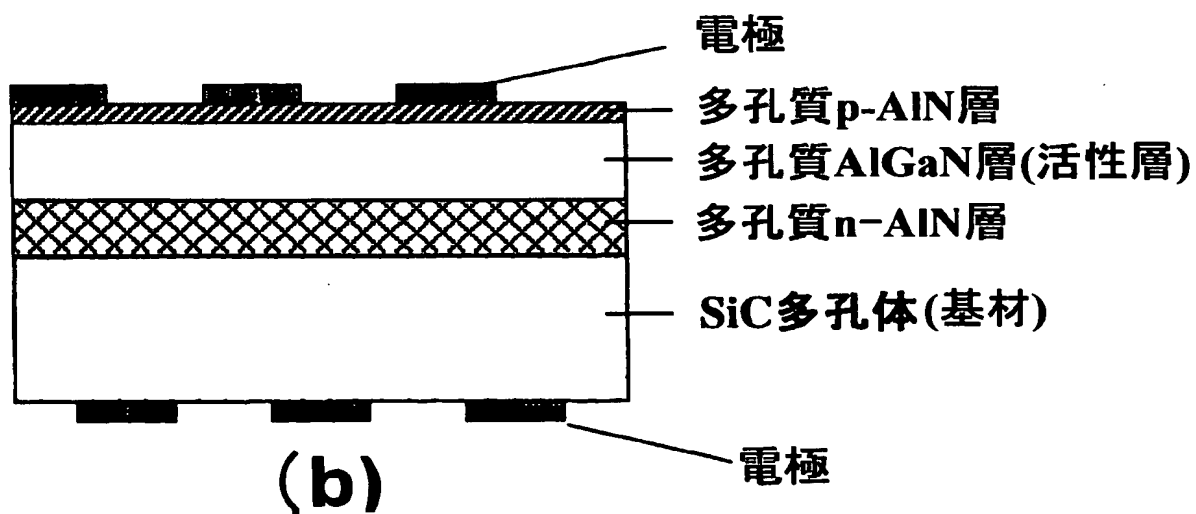
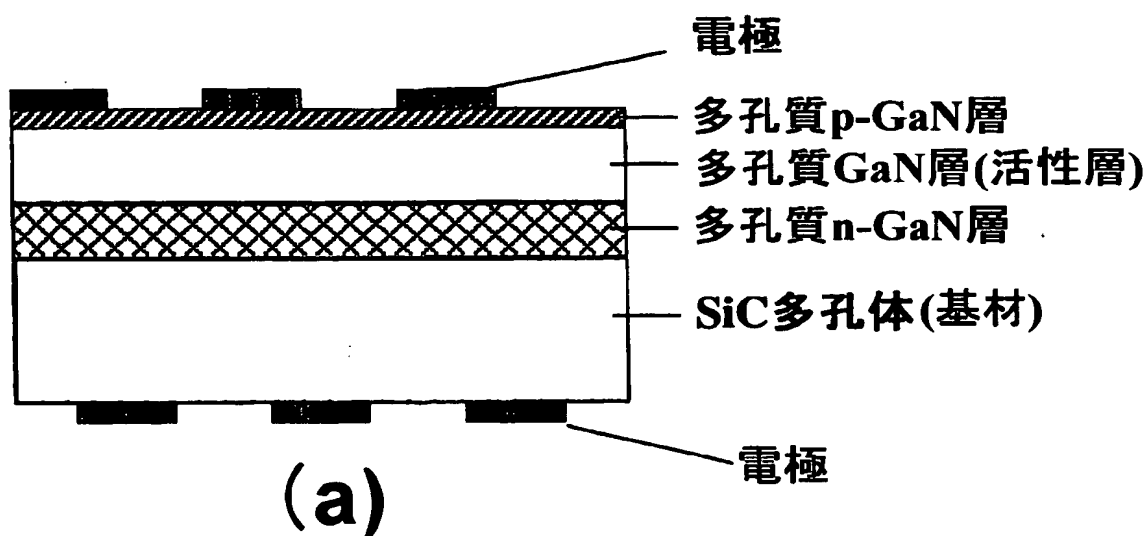
6/28

FIG. 6



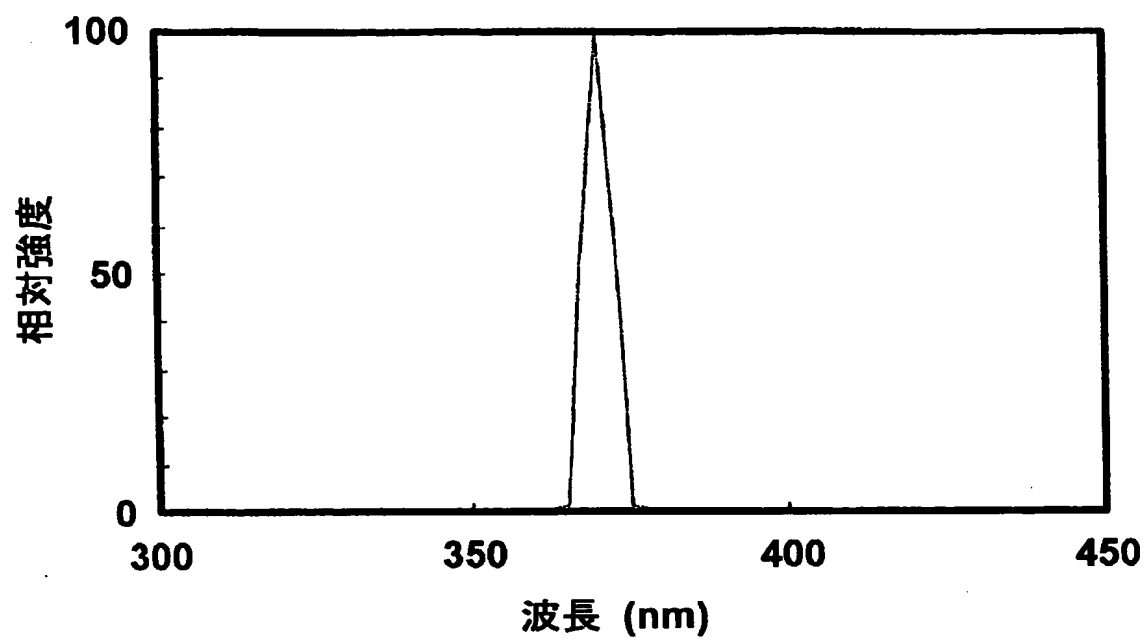
7/28

FIG. 7



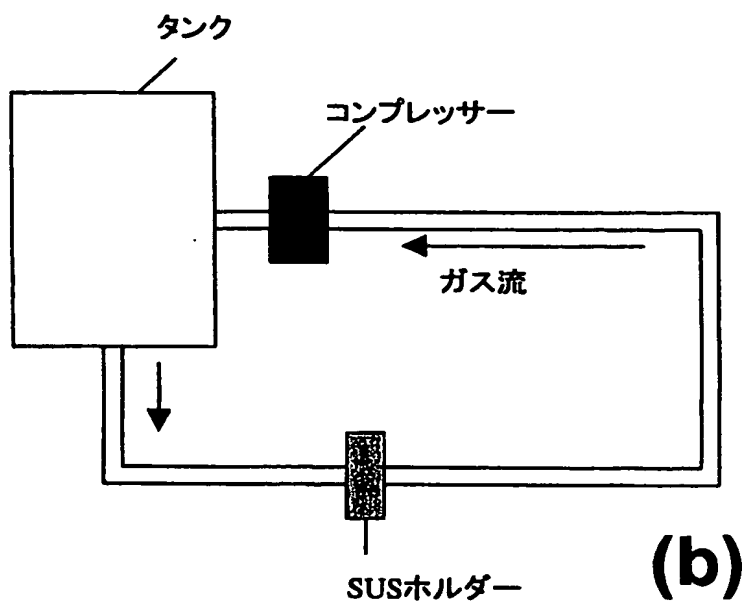
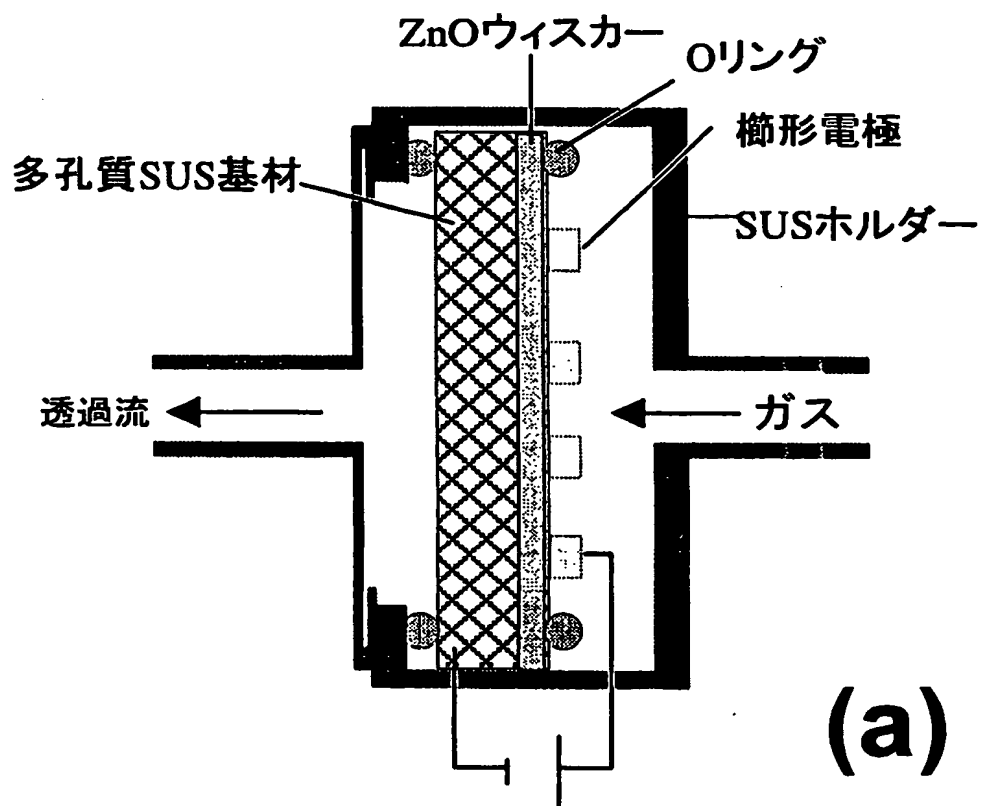
8/28

FIG. 8



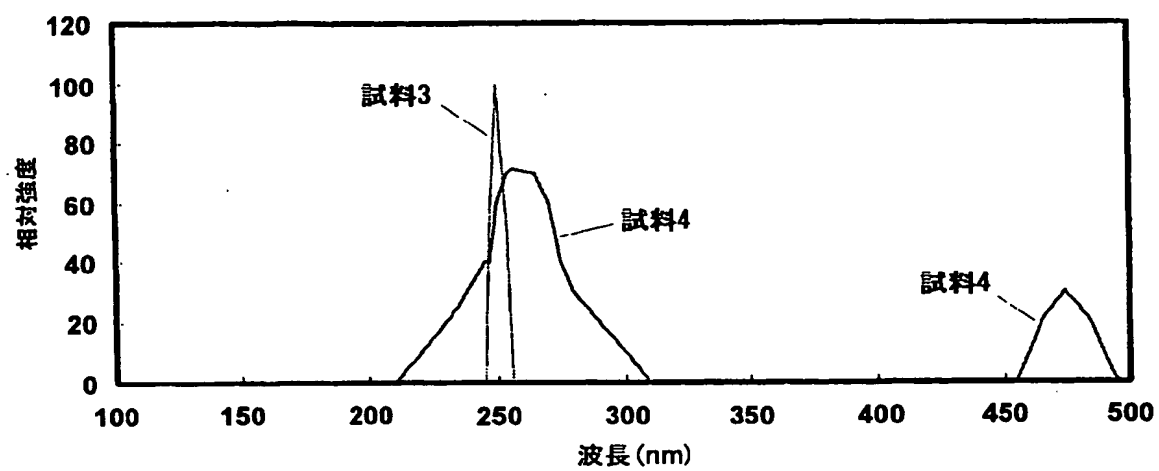
9/28

FIG. 9



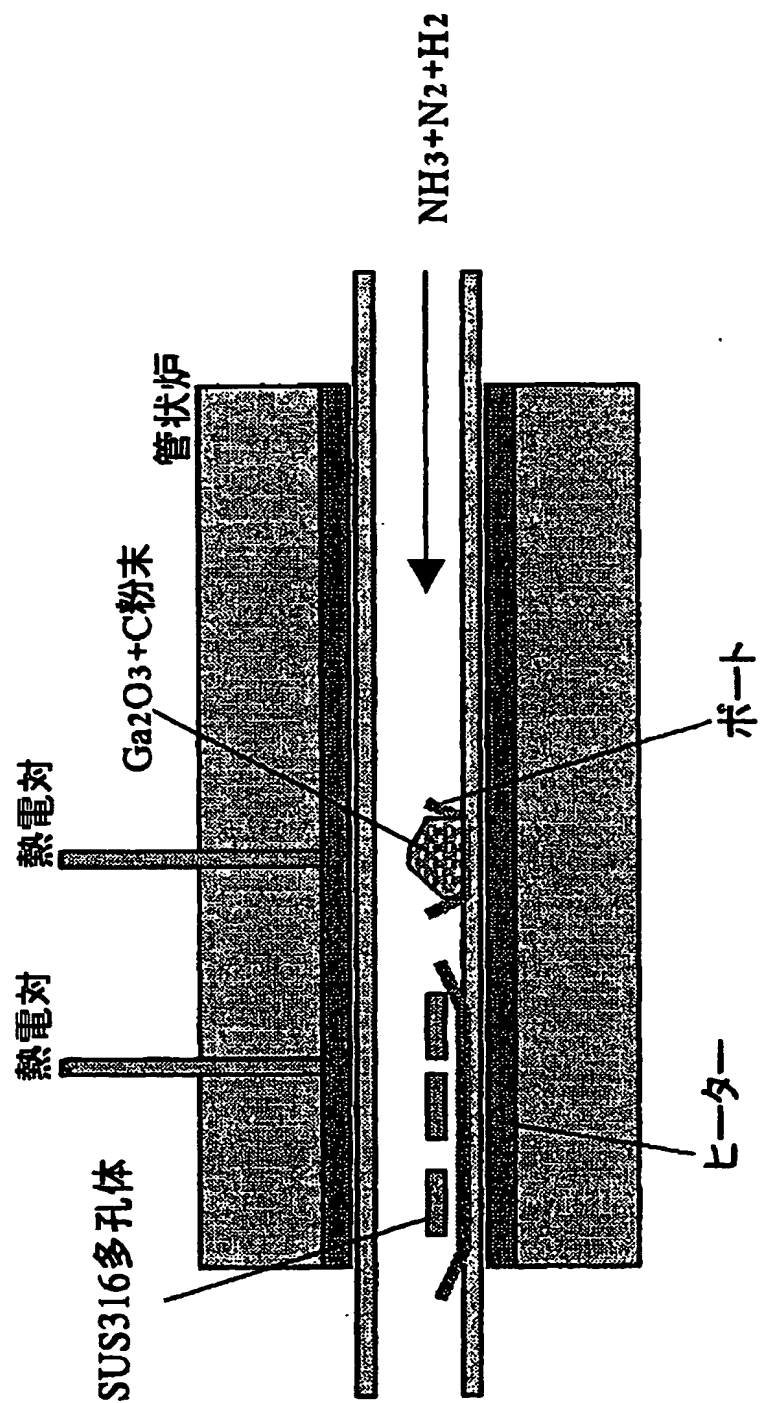
10/28

FIG. 10



11/28

FIG. 11



12/28

FIG. 12

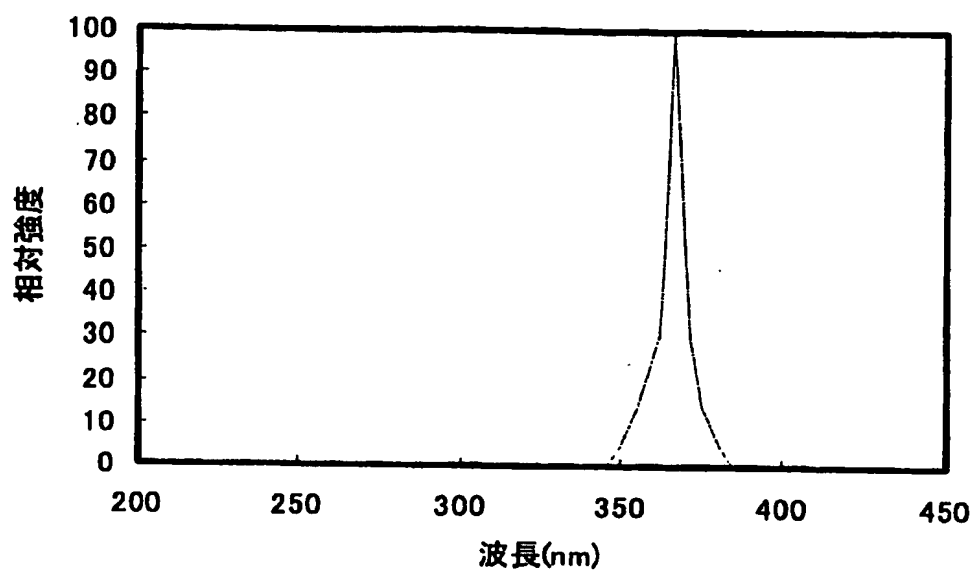


FIG. 13

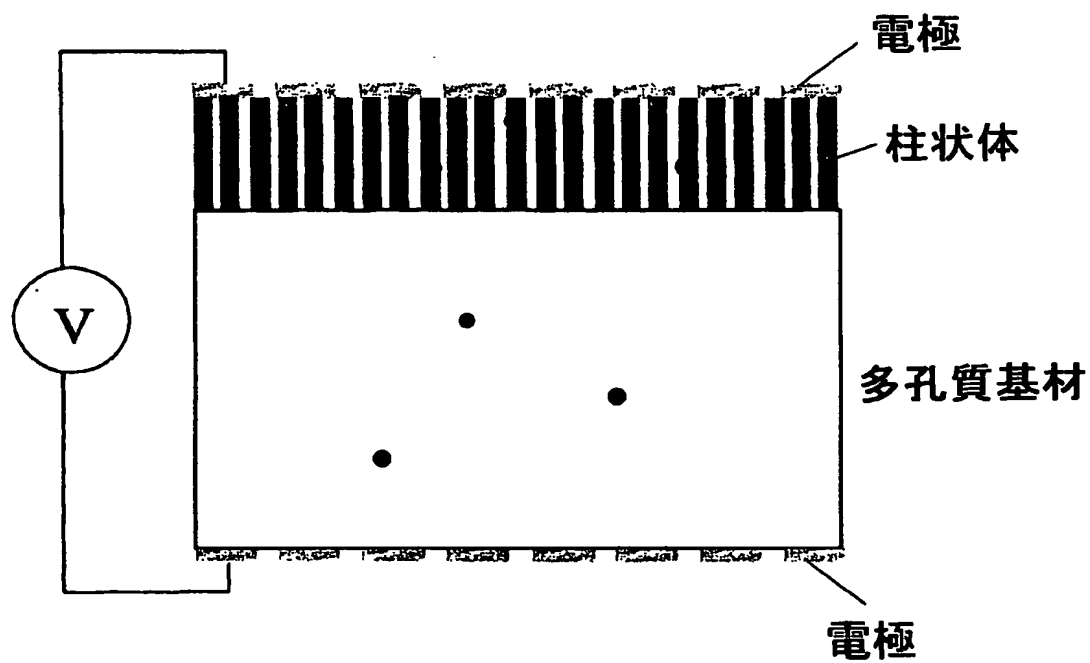


FIG. 14

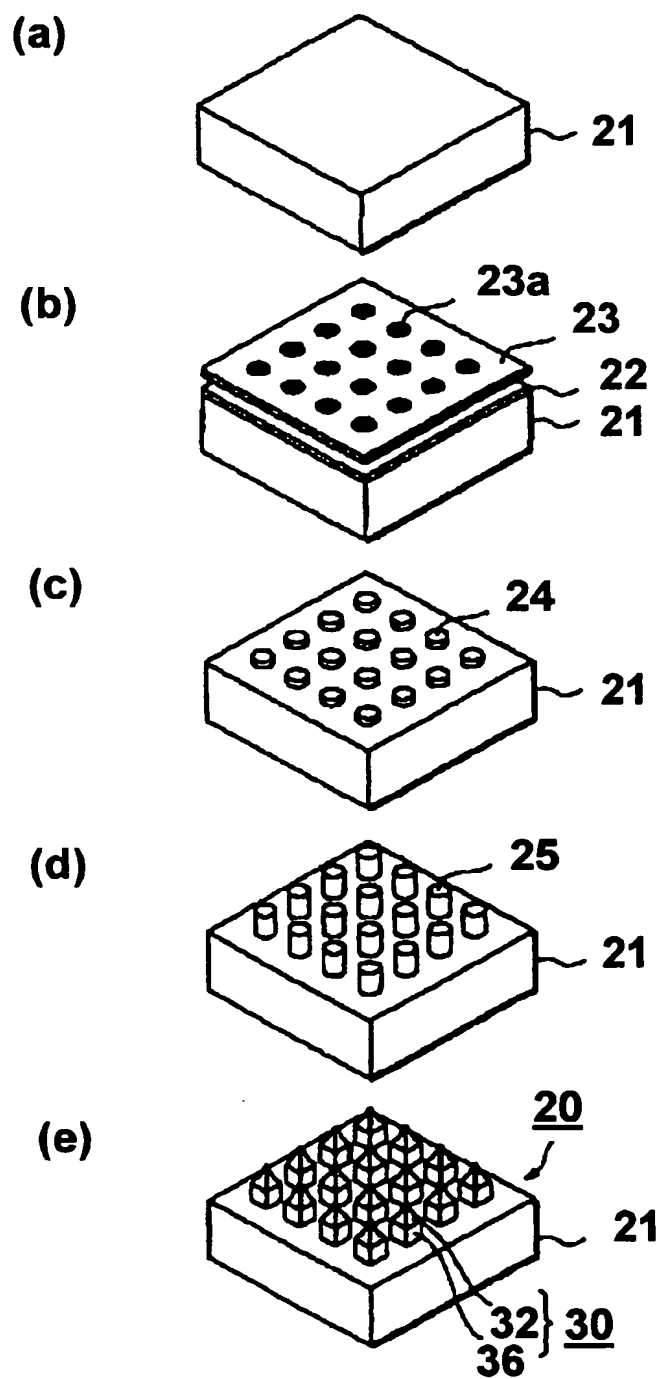


FIG. 15

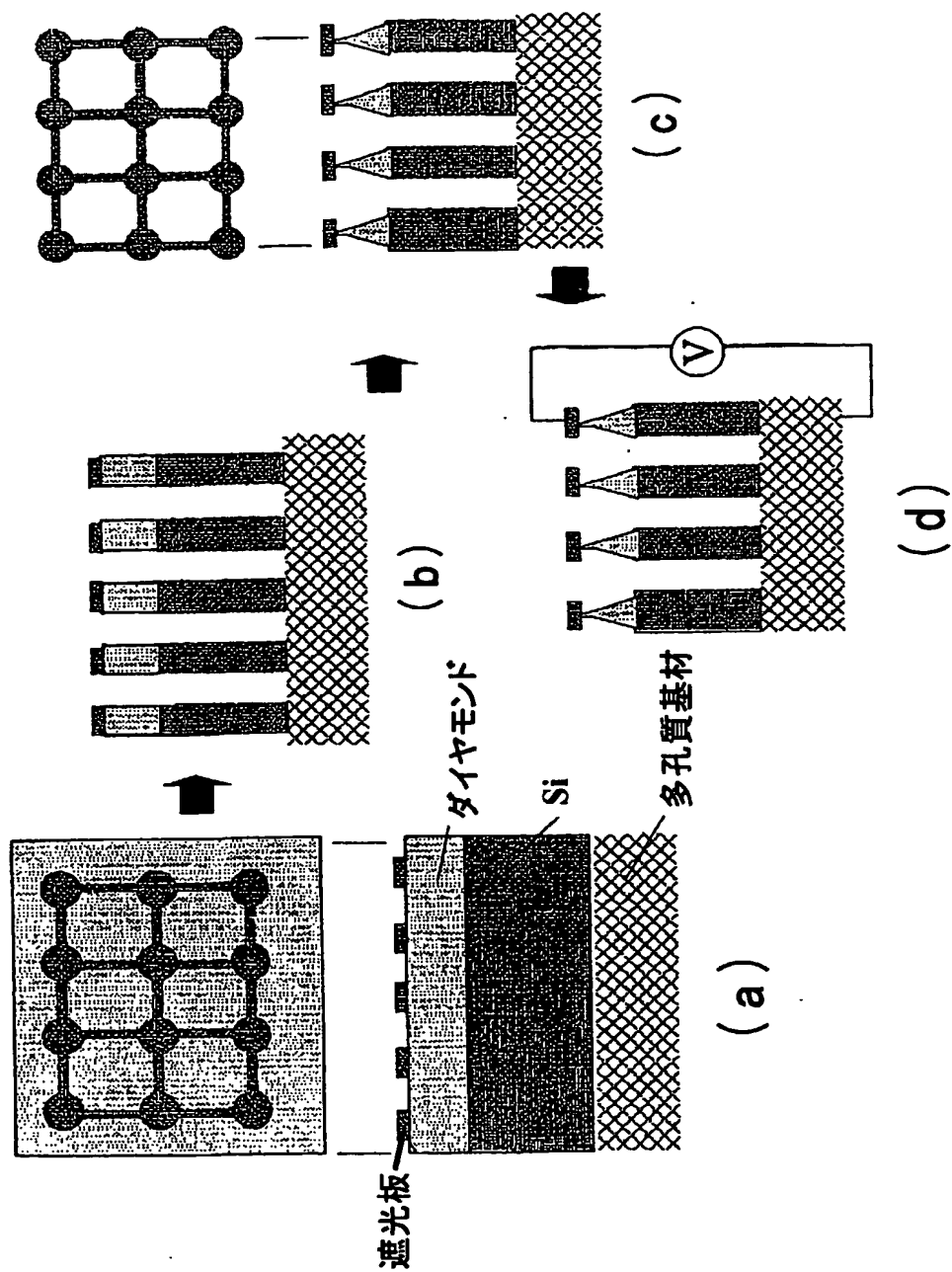
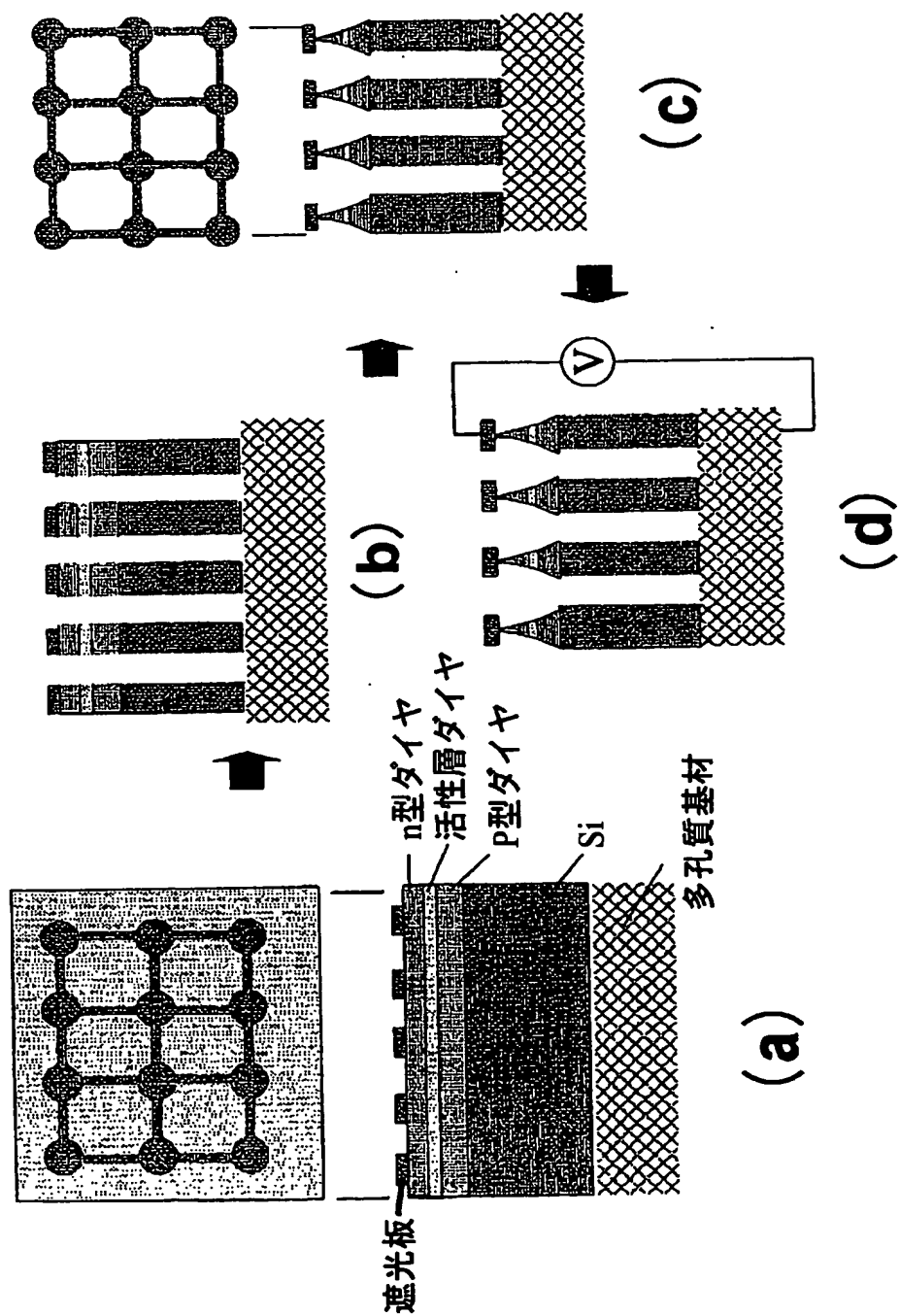


FIG. 16



16/28

FIG. 17

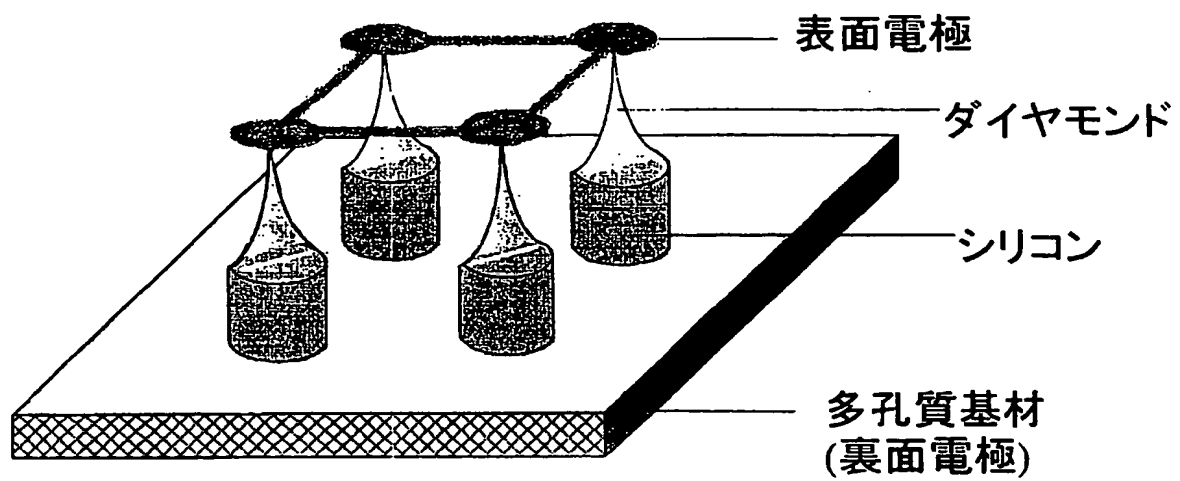
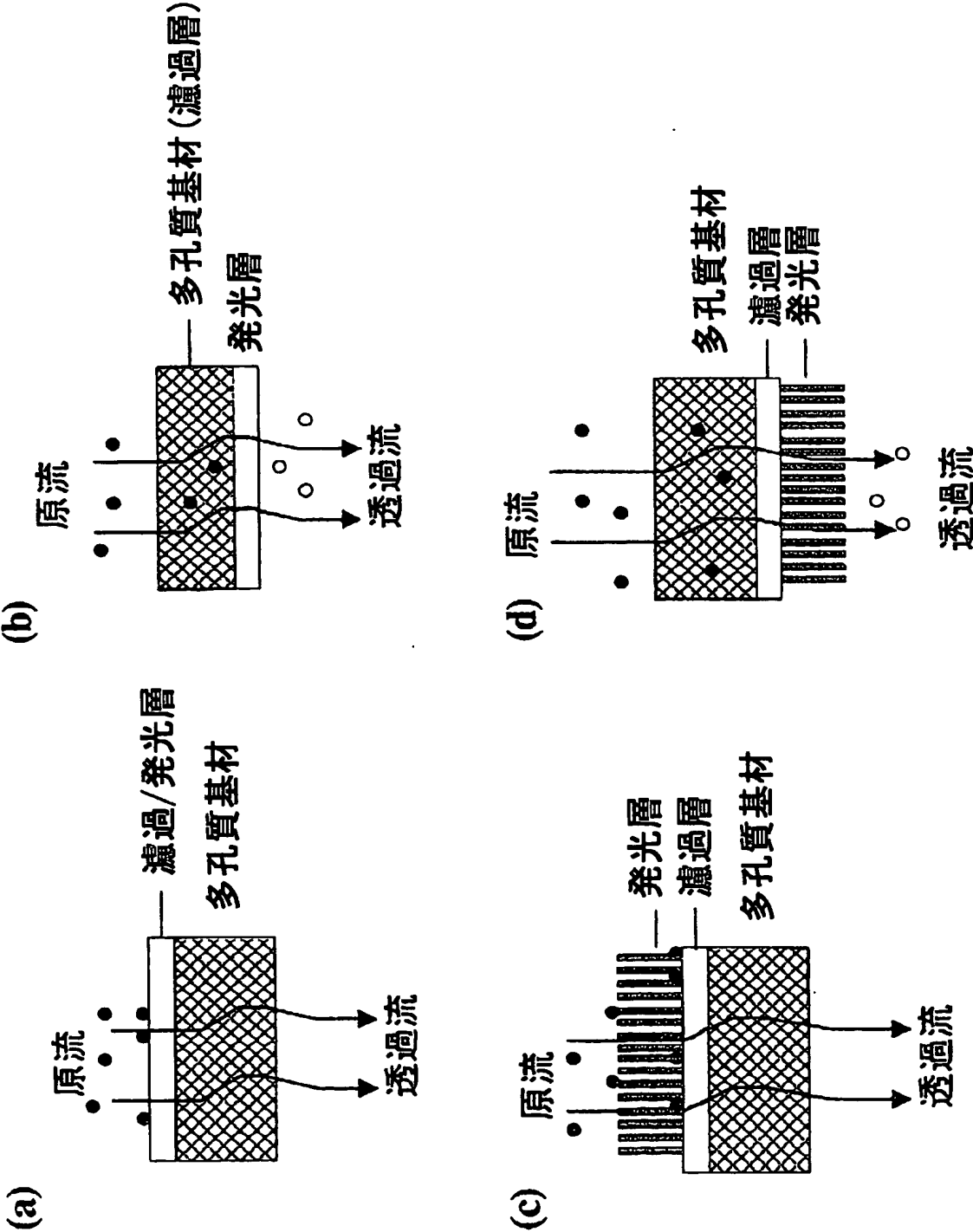
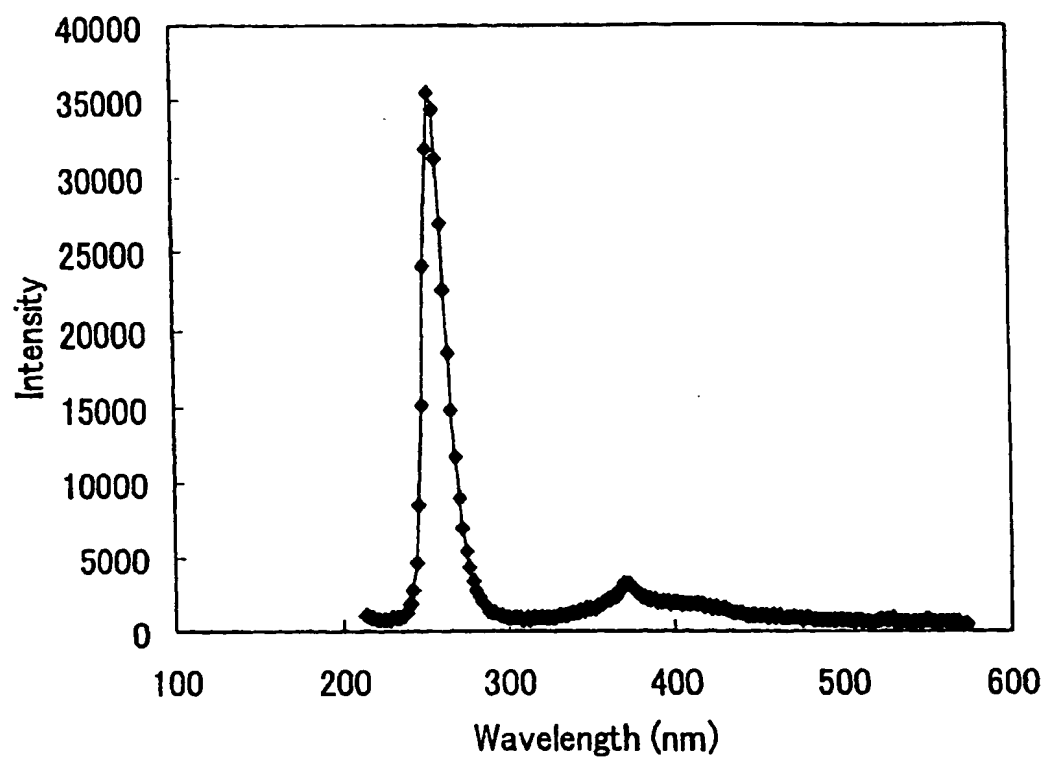


FIG. 18



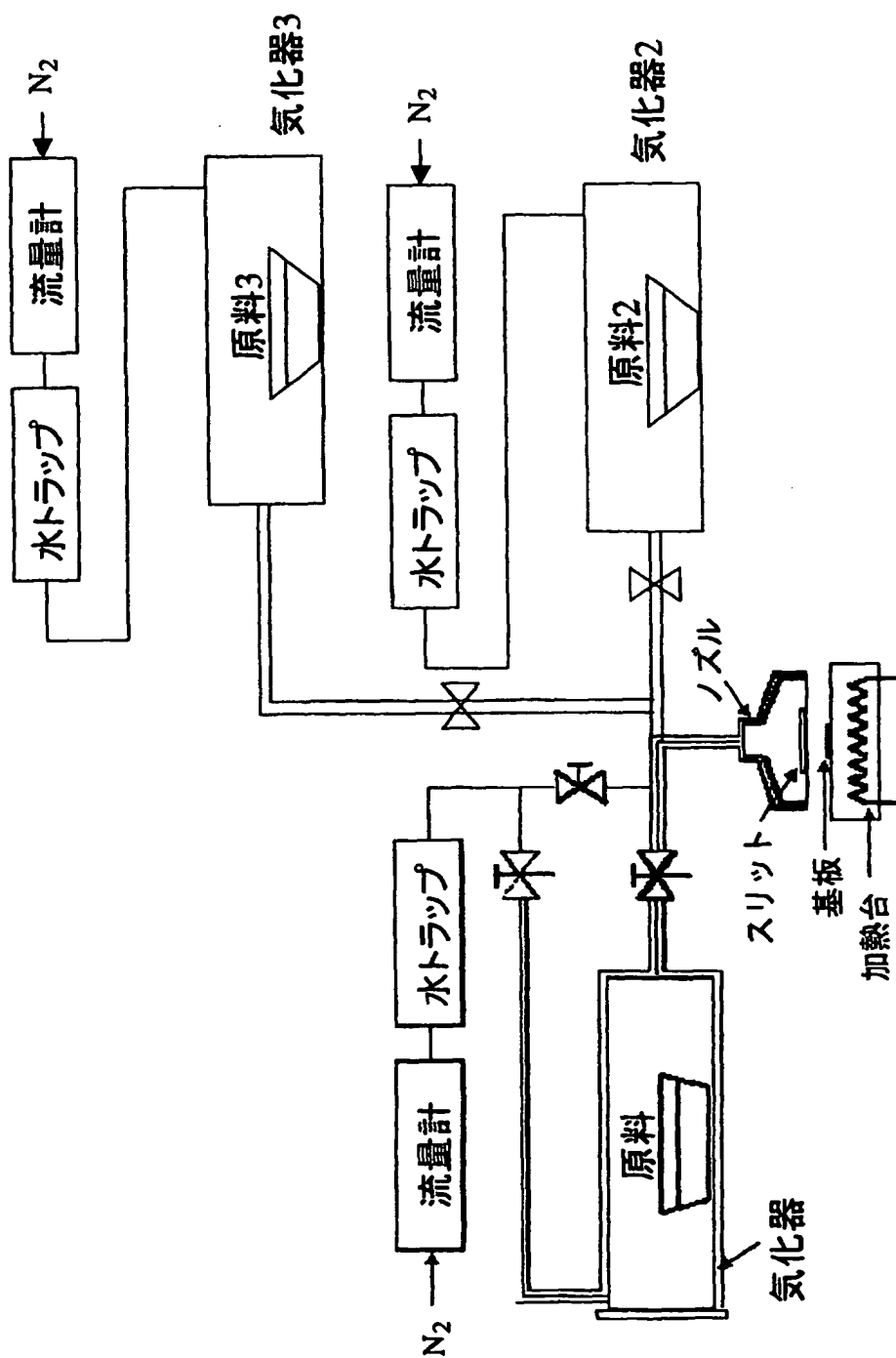
18/28

FIG. 19



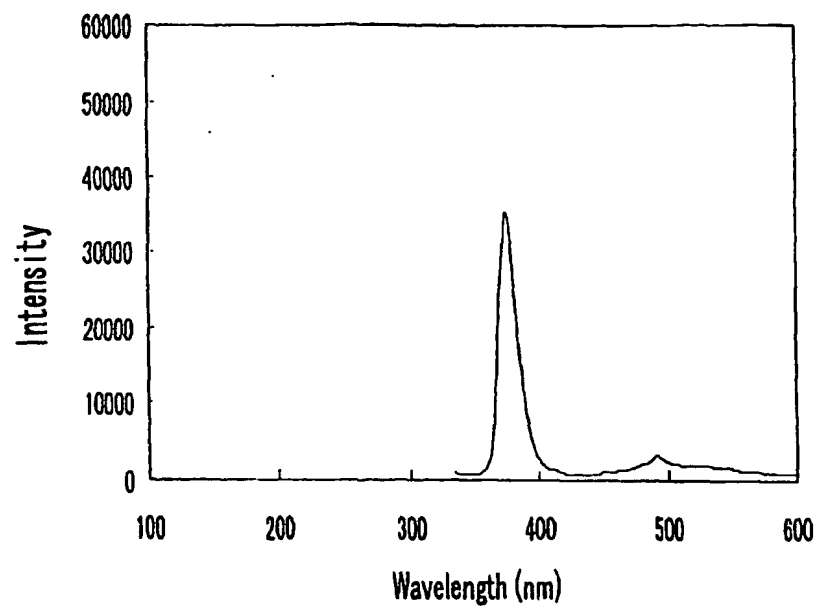
19/28

FIG. 20

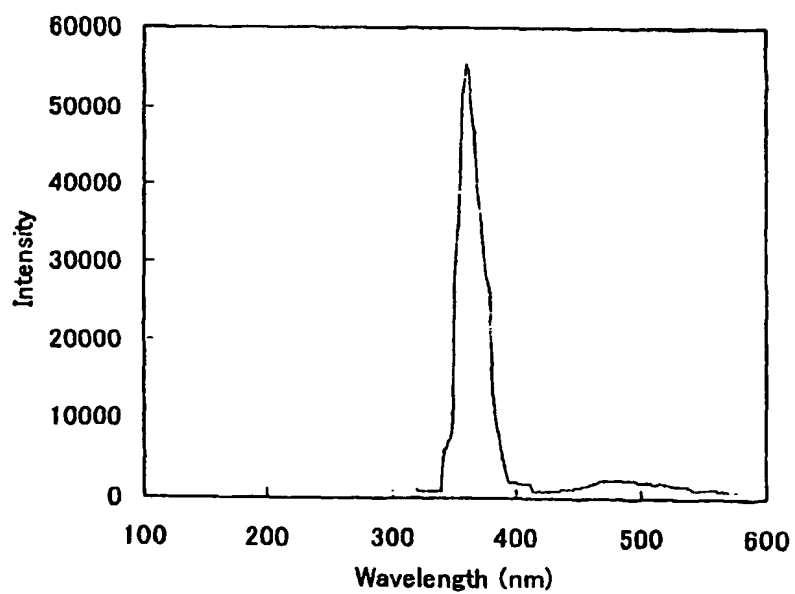


20/28

FIG. 21



(a)



(b)

FIG. 22

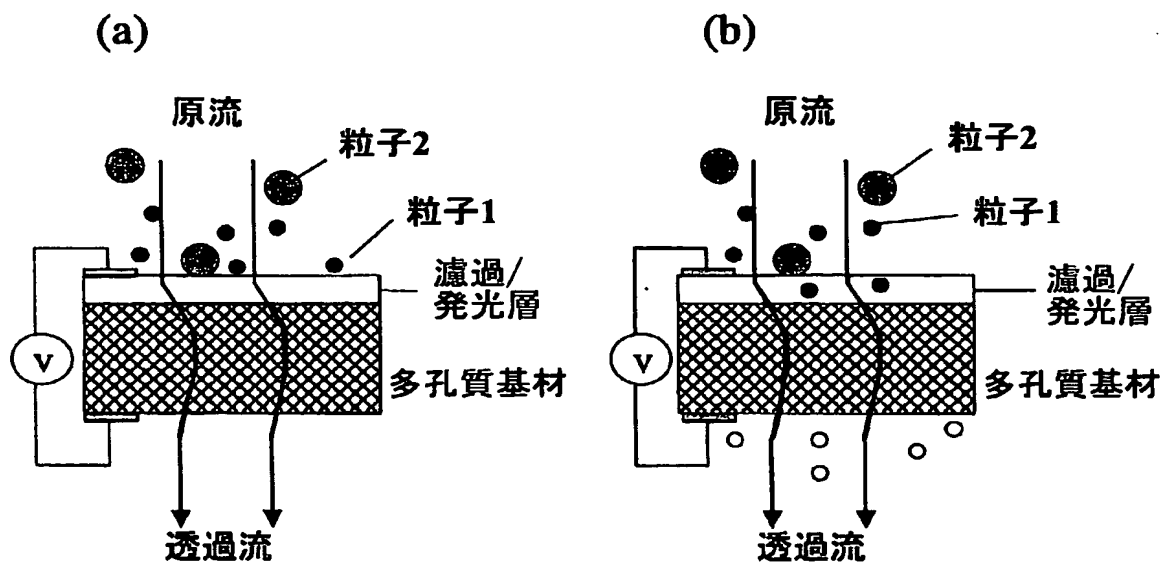


FIG. 23

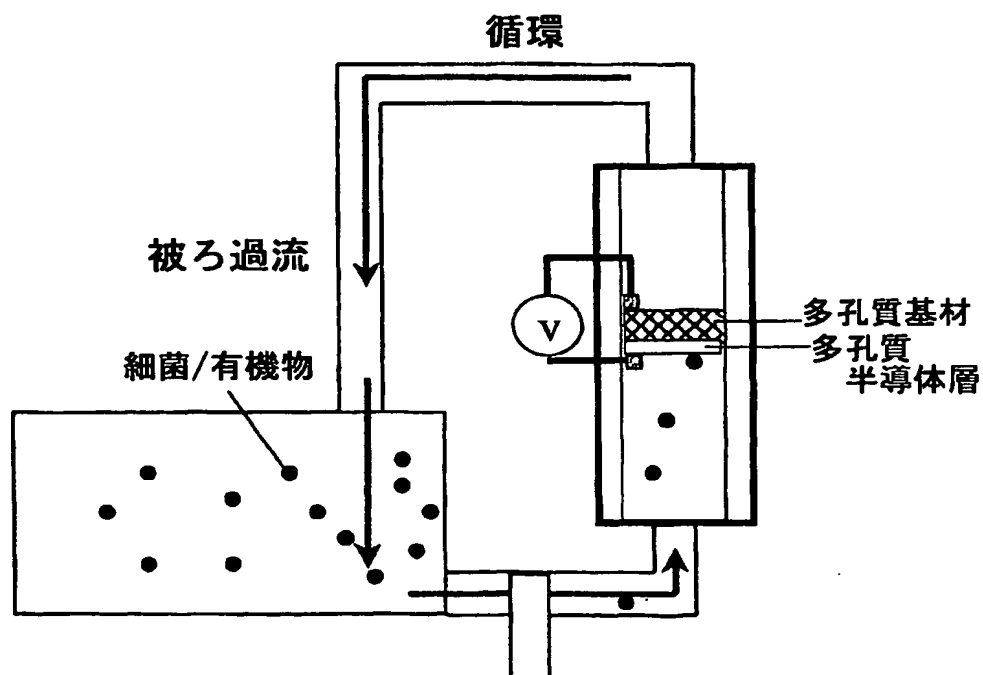


FIG. 24

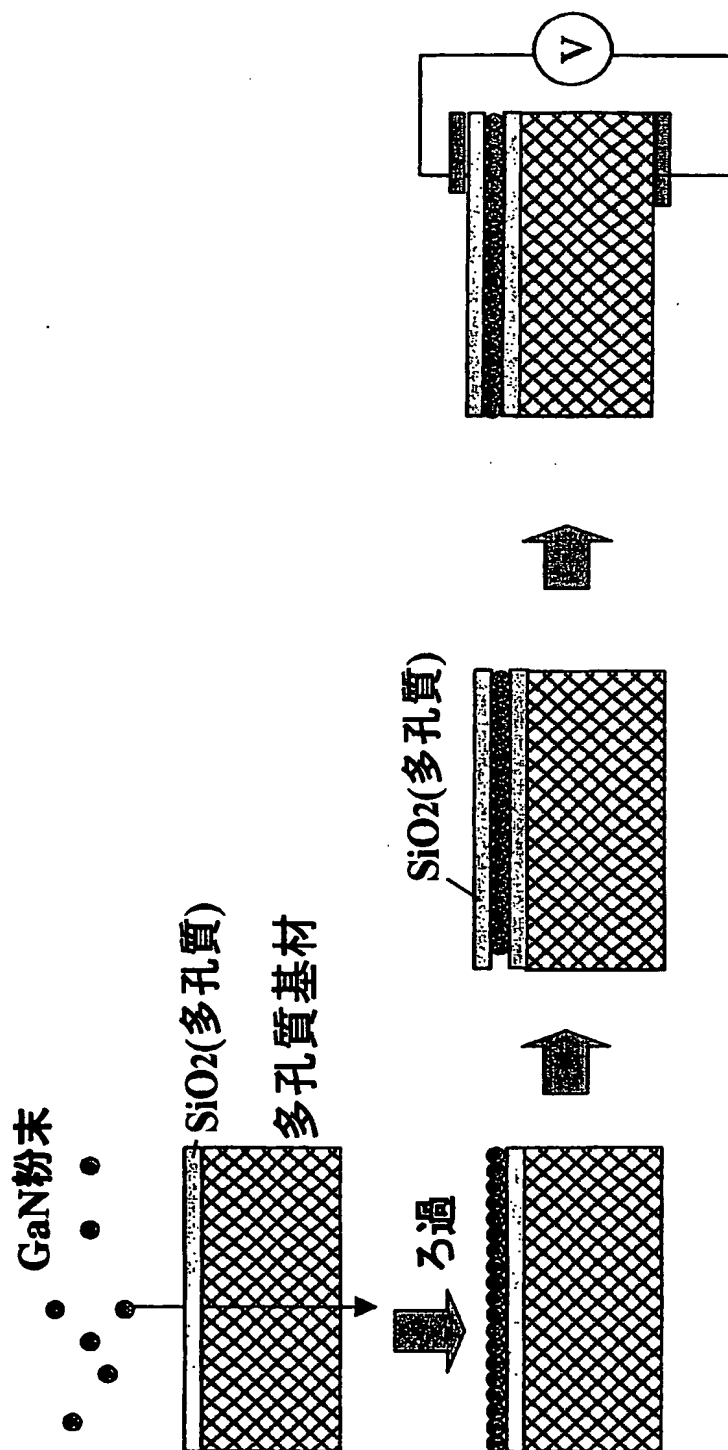
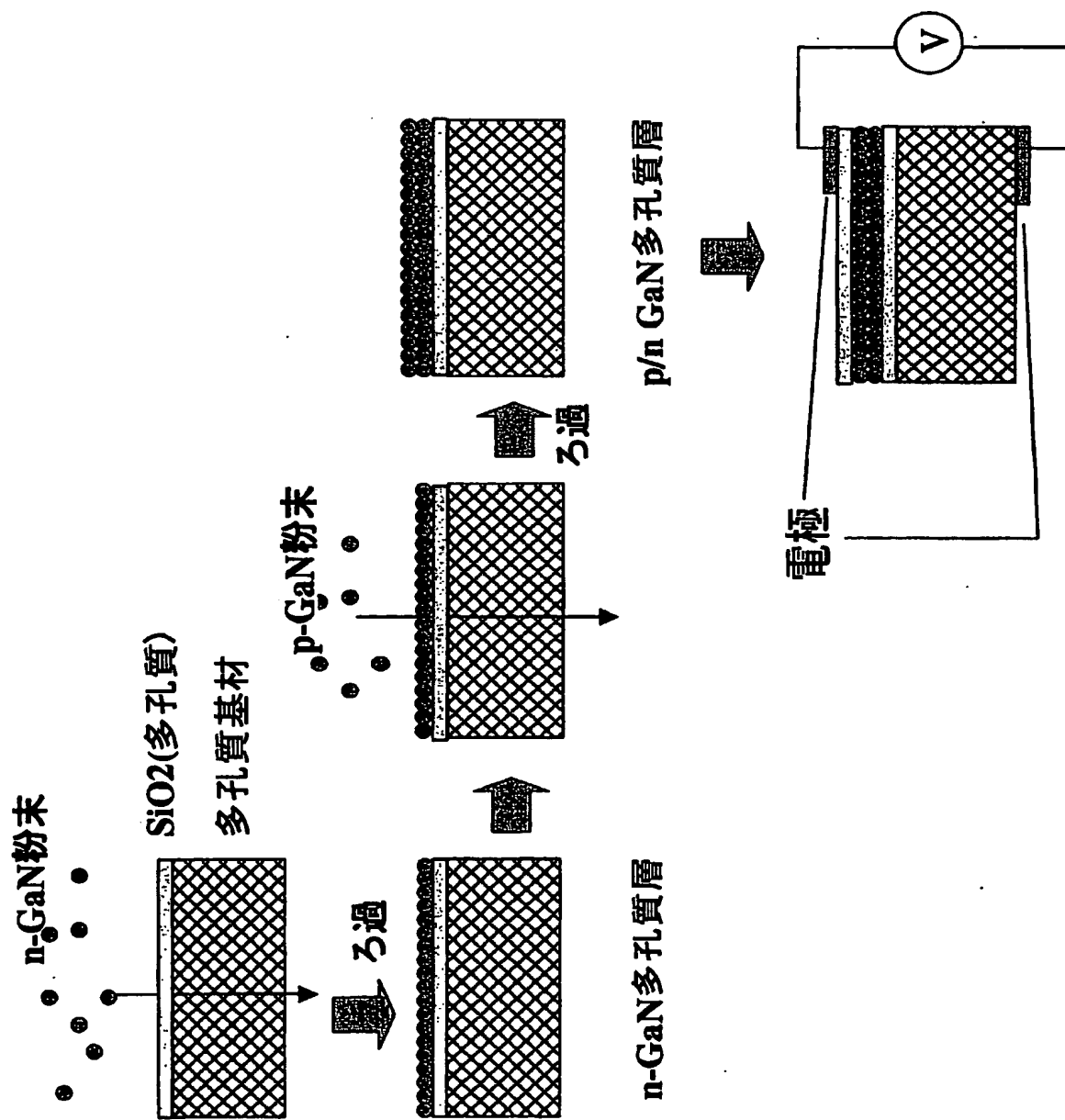
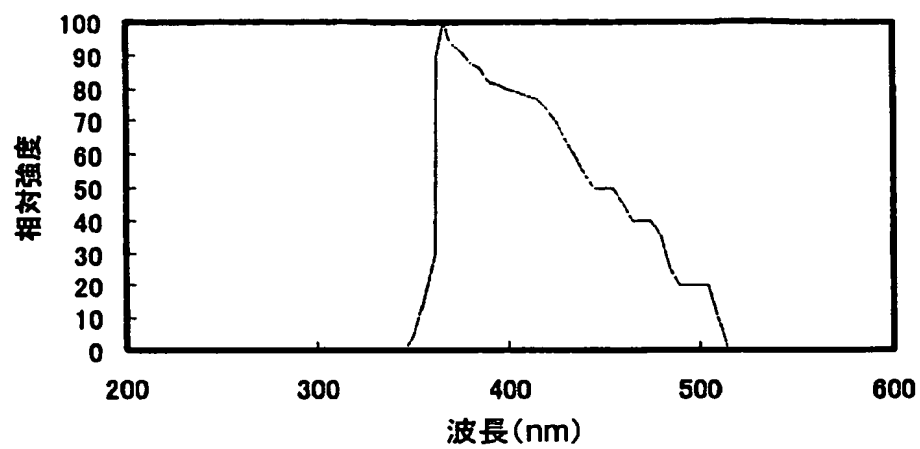


FIG. 25

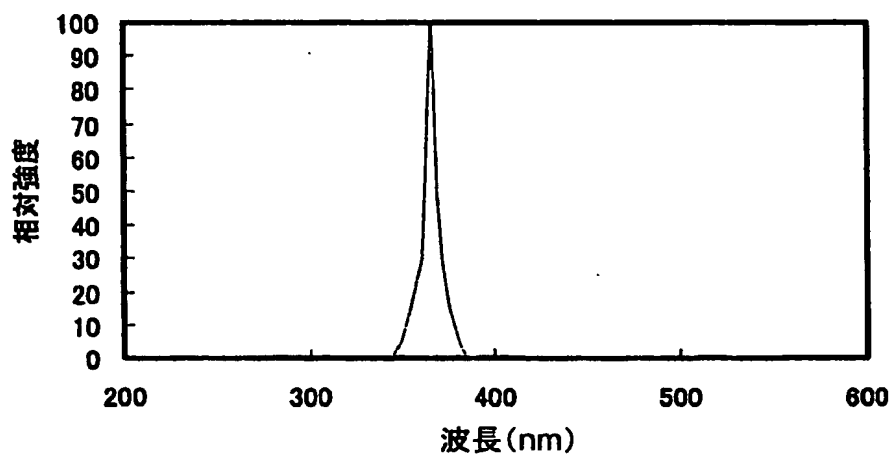


24/28

FIG. 26



(a)



(b)

25/28

FIG. 27

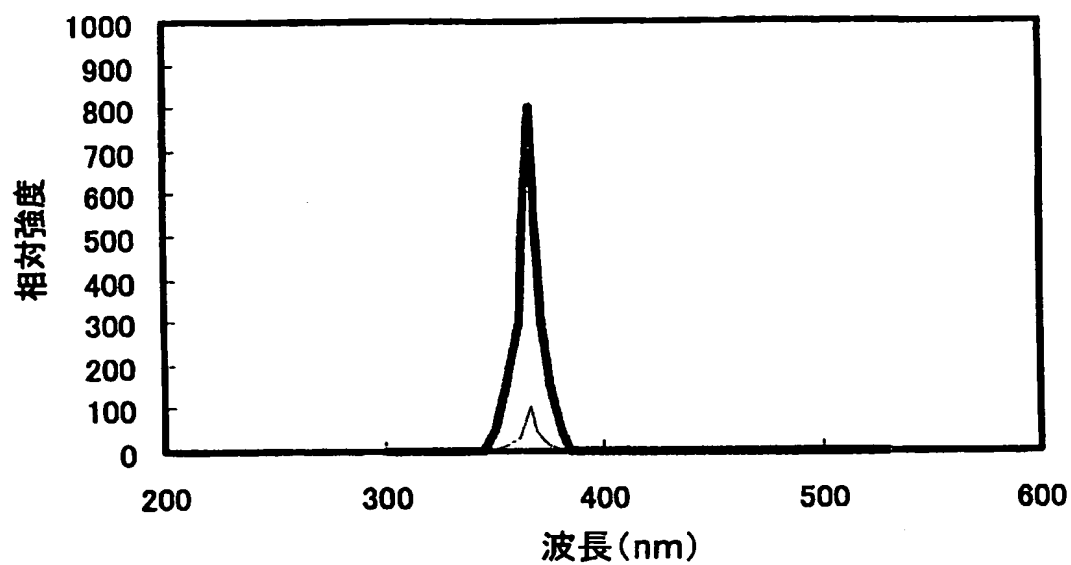


FIG. 28

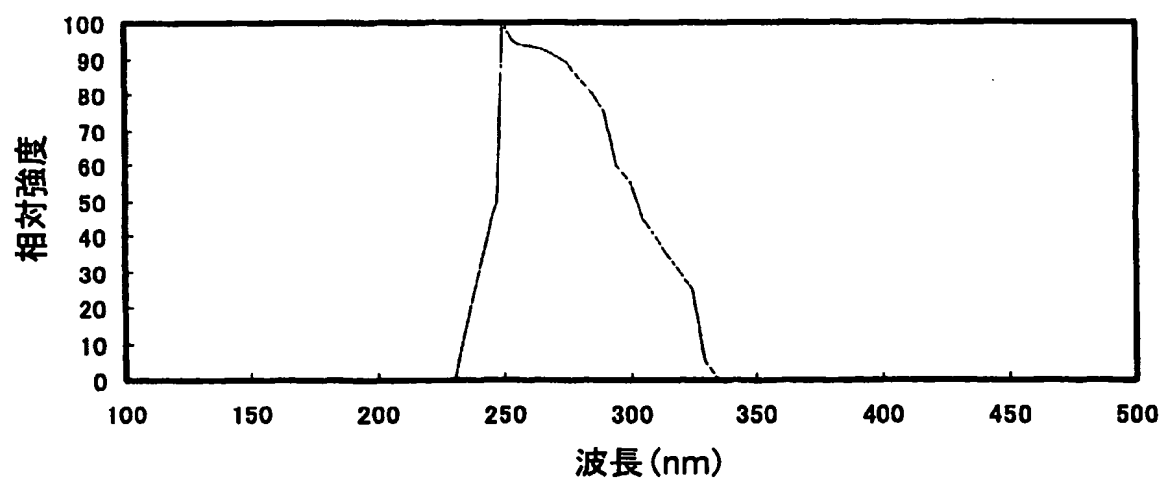
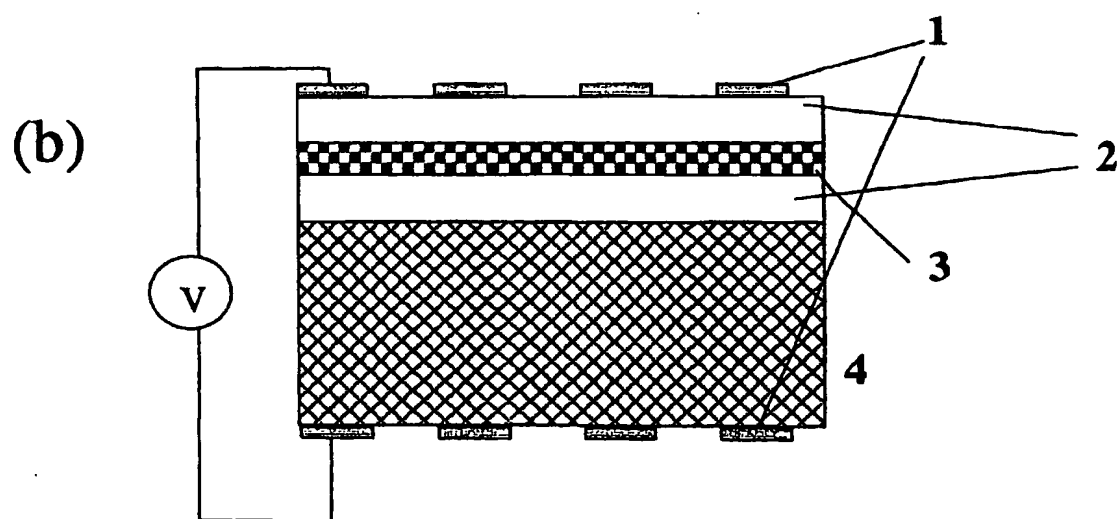
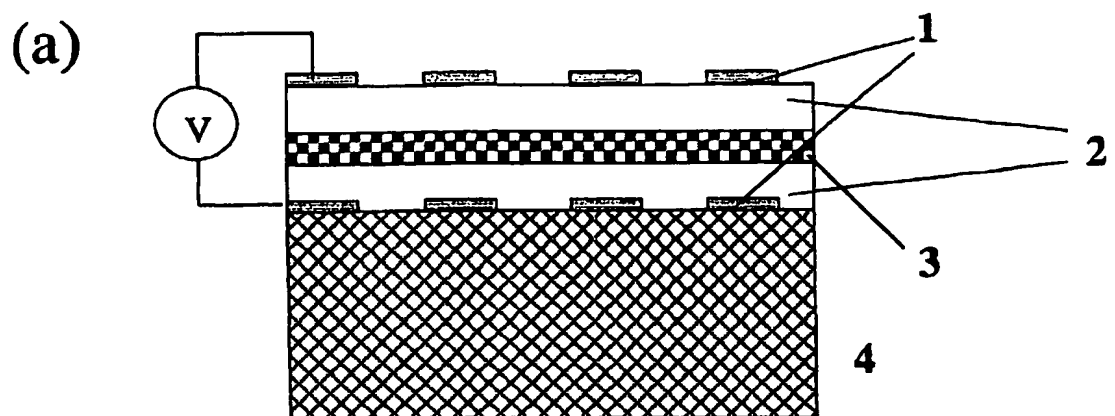


FIG. 29



27/28

FIG. 30

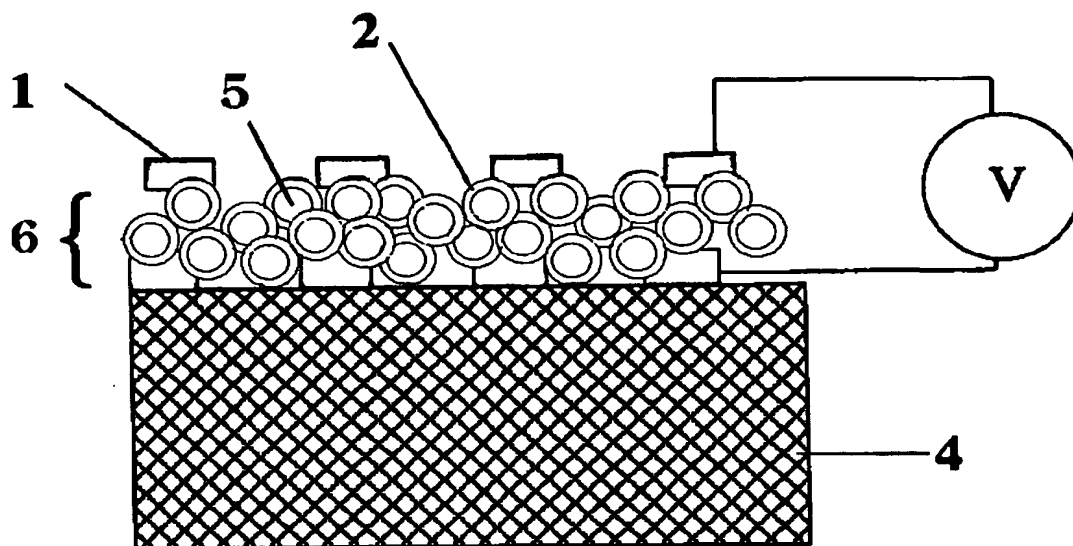


FIG. 31

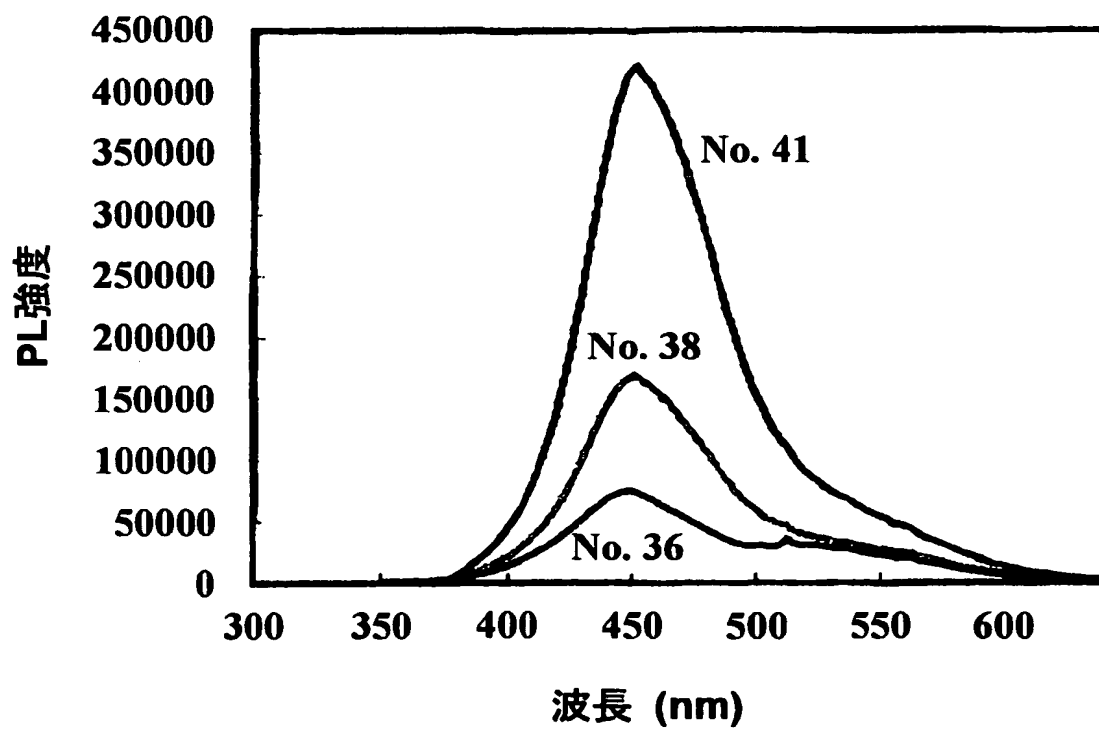
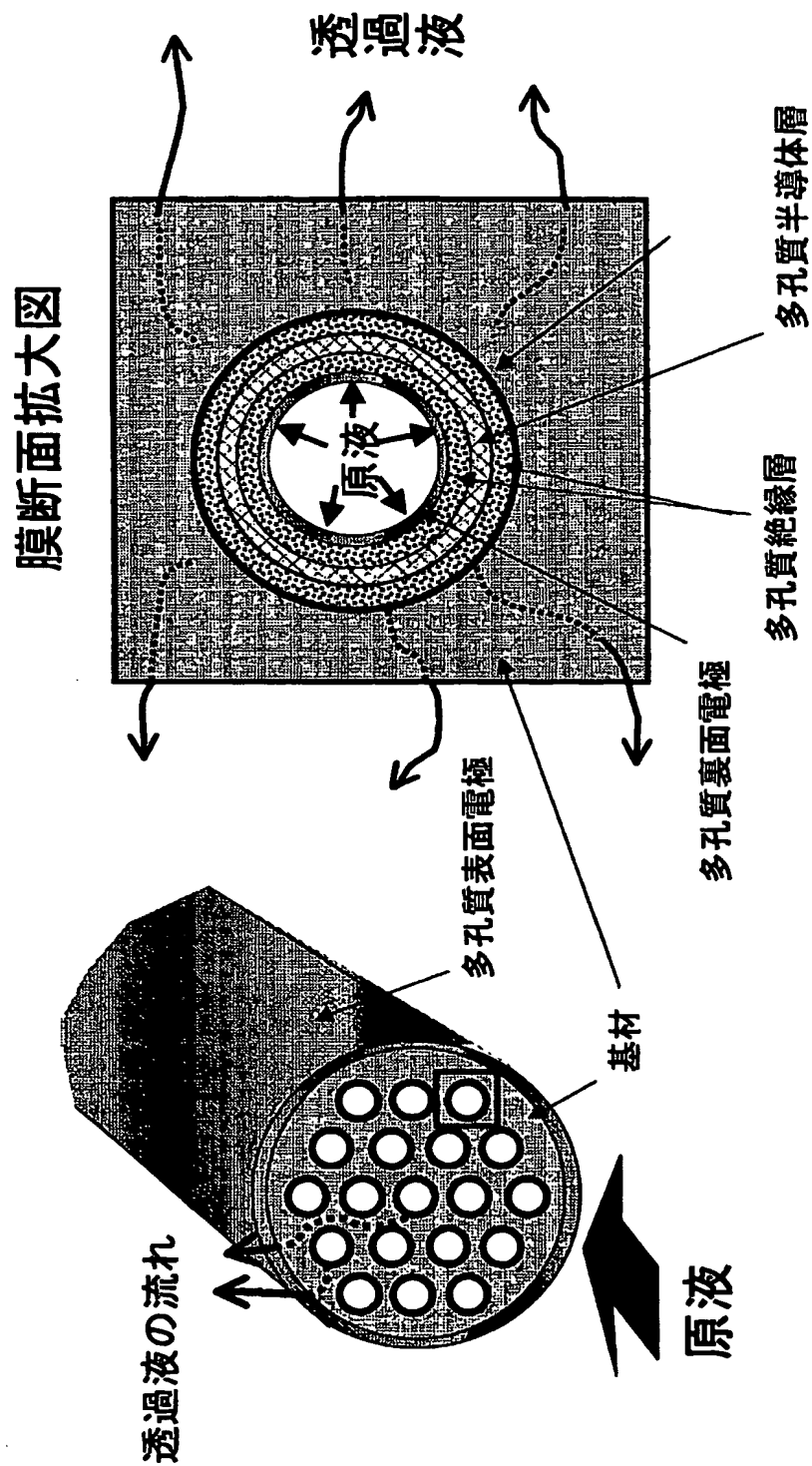


FIG. 32



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/08777

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ A61L9/20, 9/01, 9/00, B01D39/16, 39/14, H01L33/00, F01N3/02, B01J35/02, B01D53/86

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ A61L9/00, B01D39/00, 53/86, H01L33/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-259434 A (Konica Corp.), 25 September, 2001 (25.09.01), Full text (Family: none)	1-62
A	WO 00/03230 A1 (IATROQUEST CORP.), 20 January, 2000 (20.01.00), Full text & JP 2002-531807 A & EP 1198703 A1 & US 2003/0129764 A1	1-62
P, A	JP 2003-053195 A (Daisuke IWASHITA), 25 February, 2003 (25.02.03), Full text (Family: none)	1-62



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

07 August, 2003 (07.08.03)

Date of mailing of the international search report

26 August, 2003 (26.08.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ A61L9/20, 9/01, 9/00, B01D39/16, 39/14, H01L33/00,
F01N3/02, B01J35/02, B01D53/86

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ A61L9/00, B01D39/00, 53/86, H01L33/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996
日本国公開実用新案公報 1971-2003
日本国登録実用新案公報 1994-2003
日本国実用新案登録公報 1996-2003

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2001-259434 A (コニカ株式会社), 2001.09.25, 全文, (ファミリーなし)	1-62
A	WO 00/03230 A1 (IATROQUEST CORPORATION), 2000.01.20, 全文 & JP 2002-531807 A & EP 1198703 A1 & US 2003/0129764 A1	1-62
PA	JP 2003-053195 A (岩下 太輔), 2003.02.25, 全文, (ファミリーなし)	1-62

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

07.08.03

国際調査報告の発送日

26.08.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

中村 泰三



4Q

3128

電話番号 03-3581-1101 内線 3466

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.